



Trabajo fin de grado

CARACTERIZACIÓN DE LAS ARCILLAS DE LA MINA SAN JOSÉ, ORURO, BOLIVIA PARA FINES COMERCIALES

GRADO EN INGENIERÍA DE RECUROS ENERGÉTICOS Y MINEROS

Autor: Lucio Amando Penedo Pereira

Directora: Pura Alfonso Abella

Manresa, enero 2018.



Agradecimientos

Quiero agradecer en primer lugar a mi tutora, Pura que me han guiado a lo largo del proyecto dándome pautas para realizar una buena realización del estudio e interpretación de los resultados. Maite García y Salvador Martínez por toda la ayuda recibida desde la UB.

También quiero agradecer a la Universidad Técnica de Oruro, especialmente a Elvis Trujillo por las muestras.

Al CCD por la subvención recibida en un proyecto de cooperación que me permitió visitar los afloramientos objeto de este estudio. A la MPD, especialmente a Nor Sidki por su ayuda a la realización de este trabajo. Finalmente agradecer a mi familia por todo el apoyo

Resumen

A los recursos de rocas y minerales industriales tradicionalmente en Bolivia no se les ha concedido importancia por carecer del valor de mercado que tienen los recursos metálicos. Por este motivo existen pocos estudios relacionados con este. Pese a ello, los minerales industriales son tan importantes como pueden ser los metálicos puesto que se emplean como materias primas para la fabricación de productos necesarios en la sociedad moderna como ladrillos, tejas, cemento, fertilizantes, papel, vidrio, etc.

En este estudio se presenta una caracterización mineralógica y térmica de los caolines en los alrededores de la mina San José (Oruro, Bolivia) para determinar sus posibles aplicaciones industriales. Éstos pertenecen a una concesión minera propiedad de la Universidad Técnica de Oruro (UTO), que actualmente se emplea como zona de prácticas de los alumnos para diferentes asignaturas impartidas en la carrera de ingeniería de minas. Existen evidencias, gracias al conocimiento de la génesis del yacimiento de San José, de que este emplazamiento podría albergar alteraciones hidrotermales en las cuales se presenta la caolinita.

En el presente trabajo se caracteriza el caolín mediante análisis por fluorescencia de rayos X (FRX), difracción de rayos X (DRX), espectroscopía infrarroja (FTIR), análisis térmico diferencial (ATD) y análisis térmico gravimétrico (ATG), gresificación y Distribución de tamaños de las partículas mediante granulometría láser (GL). Mediante dichos análisis, se puede asegurar la presencia de caolinita.

Con los resultados obtenidos a partir de los estudios realizados a estos materiales, se realiza una comparación entre caolines industriales tipo empleados en distintas industrias, con el objetivo de encontrar una aplicación industrial a dicho material y que esta suponga una fuente de ingresos para que los alumnos puedan trabajar en el yacimiento y continuar sus estudios.

Los caolines estudiados presentan hasta un 1.11% de Fe_2O_3 . La concentración de caolinita en las muestras oscila entre un 5 y un 8% en peso, que se encuentran principalmente junto a cuarzo y moscovita. La fracción $<2\mu\text{m}$ es la más rica en caolinita, con un contenido entre el 20y el 26.7% en peso.

El ATD-TG de los caolines muestra un pico endotérmico a 520°C , debido a la deshidroxilación y una reacción exotérmica a 980°C , debido a la transformación a una fase cristalina de la caolinita

Las posibles aplicaciones industriales de este material están condicionadas por el bajo contenido en caolinita. Se requerirían procesos de concentración diversificar sus posibles aplicaciones.



Abstract

The resources of industrial rocks and minerals traditionally have not been considered important in Bolivia because they have less market value than metallic resources. That is the reason why there is no record of studies related to this field beyond private companies. Despite this, industrial minerals are as important as metallic minerals. They are used as raw materials for the manufacture of products needed in the modern society such as bricks, tiles, cement, fertilizers, paper, glass, etc.

This study presents a mineralogical and thermal characterization of kaolins in the vicinity of the San José mine (Oruro, Bolivia) to determine their possible industrial applications. They belong to a mining concession of the Technical University of Oruro (UTO), which is currently used as a practice area for students for different subjects taught in the degree of mining engineering. There is evidence, thanks to the knowledge of the genesis of the San José site, that this site could have hydrothermal alterations in which kaolinite occurs.

In the present work kaolin was characterized by X-ray fluorescence analysis (FRX), X-ray diffraction (XRD), infrared spectroscopy (FTIR), differential thermal analysis (ATD) and gravimetric thermal analysis (ATG), gresification and size distribution by laser grain size (GL). Appropriate analysis can ensure the presence of kaolinite.

With the results obtained from the studies carried out on these materials, a comparison can be made between industrial companies, types used in different industries, with the aim of finding an industrial application in said material and that this supposes a source of income for that the students work in the process and continue their studies.

The studied kaolins have up to 1.11% Fe_2O_3 . The concentration of kaolinite ranges from 5 to 8 wt%, which are mainly found next to quartz and muscovite. The fraction $<2\mu\text{m}$ is the richest in kaolinite, with a content between 20 and 26.7 wt%. The ATD-TG of the kaolins show an endothermic peak at 520 ° C, due to dehydroxylation and an exothermic reaction at 980 ° C, due to the transformation to a crystalline phase of the kaolinite

The possible industrial applications of this material are conditioned by the low content of kaolinite. A concentration processes should be necessary to diversify their possible applications.

Índice

AGRADECIMIENTOS	2
RESUMEN	3
ABSTRACT	4
1. INTRODUCCIÓN	7
2. OBJETIVOS	9
3. MARCO TEÓRICO	10
3.1. Concepto	10
3.2. Mineralogía del caolín	11
3.3. Métodos de beneficio	13
3.4. Blanqueamiento	14
3.5. Antecedentes de explotación de caolines en Bolivia	14
3.6. Propiedades	15
3.7. Aplicaciones	16
4. SITUACIÓN GEOGRÁFICA	18
5. GEOLOGÍA	20
5.1. Geología de Bolivia	20
5.2. Geología del área	21
6. METODOLOGÍA Y MUESTREO	23
6.1. Métodos analíticos	23
6.1.1. Caracterización química mediante fluorescencia de rayos X (FRX)	24
6.1.2. Identificación de las fases minerales por DRX	24
6.1.3. Espectroscopía infrarroja (FTIR)	26
6.1.4. Propiedades térmicas: ATD-TG	26
6.1.5. Gresificación mediante el empleo de un equipo de dilatrometría	27
6.1.6. Distribución de tamaños de las partículas mediante granulometría láser (GL)	28



7. RESULTADOS	28
7.1. Granulometría	28
7.2. Composición química	30
7.3. Composición mineralógica	30
7.4. Espectroscopía infrarroja (FTIR)	34
7.5. ATD-TG	34
7.6. Gresificación	36
8. DISCUSIÓN	38
9. CONCLUSIONES	44
REFERENCIAS	46



1. Introducció

Bolivia es un país extenso con gran abundancia de recursos minerales y depósitos de hidrocarburos. A lo largo de su territorio se encuentran recursos geológicos importantes para la economía del país e importantes a nivel social, generando una gran cantidad de puestos de trabajo y siendo el sustento principal de grandes núcleos de población, como es el caso de Oruro.

La producción boliviana de recursos minerales metálicos es notable y su importancia a nivel mundial conlleva a que actualmente el país esté clasificado como el cuarto mayor productor del mundo de antimonio, quinto en estaño, octavo en zinc, y el sexto en wolframio (USGS, 2017). Además, cuenta con las reservas más grandes del mundo de litio, las cuales se encuentran en salares como el de Uyuni. En el 2011 la extracción de minerales y la de hidrocarburos supuso el 18.08% del PIB, mientras que otras actividades como la agricultura y las manufacturas representaron el 9.78% y 7.78% respectivamente (Gandarillas, 2013). En cambio, a los recursos de rocas y minerales industriales se les ha concedido menor importancia por carecer del valor de mercado que tienen los recursos metálicos. Pese a esto, los minerales industriales son importantes en la actualidad, debido a que su importancia radica en su empleo como materias primas para la realización de productos necesarios en la sociedad moderna como ladrillos, tejas, cemento, fertilizantes, papel, vidrio, etc.

Las exploraciones realizadas por algunas instituciones para ubicar determinados depósitos de minerales no metálicos tuvieron lugar para fines específicos como la implementación de plantas de cemento, estuco y cerámica (Delgadillo et al., 2015). No se han realizado exploraciones suficientes como para evaluar con precisión las reservas de los minerales no metálicos, esto es debido al bajo valor de cotización que tienen los minerales no metálicos en comparación con los minerales metálicos y la dificultad de darle el valor añadido necesario para la comercialización de estos, ya que tradicionalmente todas las explotaciones mineras están preparadas para la extracción de metales y el paso a extraer elementos no metálicos implica una gran inversión para la investigación, desarrollo tecnología propia e instalación de plantas de tratamiento.



Debido a su potencial minero, la propiedad de las minas bolivianas ha sido un tema estratégico. Durante el siglo XX la minería Boliviana experimenta grandes cambios provocados por la depresión de 1929 y la guerra del Chaco frente Paraguay, favorecieron la conocida como Revolución Nacional en 1952. Mediante esta revolución se privatizan las empresas mineras y el control de los hidrocarburos mediante la creación de la Corporación Minera de Bolivia (COMIBOL), junto a la Corporación Boliviana de Fomento (CBF) y Yacimientos Petrolíferos Fiscales Bolivianos (YPFB), debido a que la base minera se consideró como un objetivo estratégico el control de las minas, pues a partir de ello se iba a dar un desarrollo integral del país. Si bien Comibol se hizo cargo de la producción, las empresas transnacionales a las que se habían echado del país tenían el control de las comercializadoras y las fundidoras en el exterior, la empresa estatal no pudo realizar inversión y enfrentó problemas de operación porque las leyes del mineral eran menores (Medrano, 2015). En 1985 se puso fin a la nacionalización minera y la empresa COMIBOL se vuelve una administradora de contratos.

La mina San José, que se encuentra en la zona objeto del presente estudio, fue explotada en la época colonial del imperio, una vez conseguida la independencia, las labores continuaron hasta el presente en distintas circunstancias, primeramente mediante el Decreto de Nacionalización de 1952 comienza la explotación a cargo de la corporación minera Comibol y actualmente la explotación de la mina está orquestada por un conjunto de cooperativas mineras las cuales se reparten el depósito mediante pequeñas concesiones.

El presente trabajo, ubicado en los alrededores de la mina San José (Oruro, Bolivia), que se encuentra cerca de la facultad nacional de Ingeniería de minería de la Universidad Técnica de Oruro (UTO) y se utiliza para las prácticas de campo de la carrera de Ingeniería de Minas. Actualmente se extrae una pequeña cantidad de este lugar, cuyos dividendos son empleados como una ayuda económica para financiar a la universidad y mejorar sus equipos y así mejorar también el nivel educativo de la misma.

2. Objetivos

En este estudio se presenta una caracterización mineralógica y térmica de los caolines en los alrededores de la mina San José (Oruro, Bolivia) para determinar sus posibles aplicaciones industriales.

Para ello, los objetivos específicos de este trabajo son los siguientes:

- Muestrear distintos puntos con el objetivo de obtener muestras representativas y significativas de lo que existe en el lugar.
- Analizar químicamente los caolines muestreados para conocer los elementos que lo componen.
- Caracterizar el material muestreado mineralógicamente, mediante difracción de polvo de rayos X (DRX).
- Separar por fracciones granulométricas para determinar a partir de que tamaño de grano la muestra presenta mayor contenido en el material deseado.
- Determinar la granulometría de las diferentes fracciones con láser.
- Determinar el posible uso industrial de los caolines estudiados.

3. Marco teórico

3.1. Concepto

Caolín es un término que tiene distintas connotaciones dependiendo del campo en el que se emplea. Mineralógicamente el caolín es una roca formada esencialmente por caolinita ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$), un silicato de aluminio hidratado o sus politipos halloysita, nacrita y dickita que además puede contener cantidades menores de otros minerales como Cuarzo, sulfuros, feldespatos, micas y óxidos de hierro y titanio, así como de otros minerales de arcilla, Montmorillonita, Illita, Esmeclita o una posible combinación con uno o más de estos (Norton, 1983). Industrialmente es una arcilla compuesta de caolinita u otros minerales arcillosos relacionados.

El término caolinita hace referencia al principal mineral del caolín y deriva del chino Kao-lingshan, que significa "Montaña Alta", lugar que se encuentra en la provincia de Jiangxi, China. La palabra empleada en la actualidad para referirse a este material proviene del término empleado en los informes de François Xavier d'Entrecolles "Kaolin", jesuita que estudió la composición y fabricación de la porcelana china en 1712, considerado uno de los introductores de la producción de porcelana en Europa (Wool, 1999).

Es un mineral de la clase de los filosilicatos formado principalmente por la descomposición del feldespato y otros silicatos de aluminio y sus depósitos se clasifican como primarios o secundarios. Los caolines primarios son resultado de la meteorización residual o alteración hidrotermal producida en el mismo lugar en el que se encuentran; en cambio, en los caolines secundarios una vez producida la alteración, tiene lugar un transporte por el agua y son depositados como sedimentos. El caolín primario es generalmente, pero no siempre de grano grueso, con una pequeña cantidad de óxidos alcalinos potásicos residuales. El caolín secundario es típicamente de grano más fino que el caolín primario con poco o ningún álcali residual, aunque el caolín secundario puede ser de grano relativamente grueso o de grano fino.

Los depósitos caoliníferos sólo reúnen en contadas ocasiones todas las propiedades necesarias para que merezca la pena su explotación (Bartolomé, 1997). Generalmente tienen que sufrir procesos de concentración para su aprovechamiento industrial.

El caolín ocurre en la mayoría de los países del mundo. Sin embargo, hay muy pocos depósitos que sean de buena calidad y suficientemente grandes en cantidad para ser susceptibles de ser explotados (Prasad et al., 1991).

3.2. Mineralogía del caolín

Los caolines pueden contener uno o varios polimorfos: caolinita, nacrita y dickita. La fórmula estructural de la caolinita es $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ y su composición centesimal responde a: $\text{SiO}_2=46,53 \%$, $\text{Al}_2\text{O}_3=39,49 \%$ y $\text{H}_2\text{O}=13,98 \%$.

La estructura de la caolinita está formada por una capa de tetraedros de sílice y otra de octaedros de alumina, combinadas de tal forma que los vértices libres de los tetraedros de sílice están en uno de los planos aniónicos de los octaedros. En el plano común a tetraedros y octaedros, los $2/3$ de los huecos están ocupados por oxígenos y el resto por oxhidrilos.

En la capa octaédrica, solamente $2/3$ de los huecos están ocupados por aluminios distribuidos hexagonalmente en el centro de la capa. Ambas capas que forman una lámina miden $7,14 \text{ \AA}$ de espesor, son continuas según a y b se apilan en un orden determinado según el eje c. Estas láminas se unen mediante enlaces de hidrógeno entre los grupos OH de la capa octaédrica y los átomos de oxígeno de la capa tetraédrica. De los cuatro posibles enlaces son efectivos dos, ya que uno queda en el interior de la lámina, y de los tres restantes uno tiene un ángulo de enlace muy bajo (Figura 1) (Bartolomé, 1997).

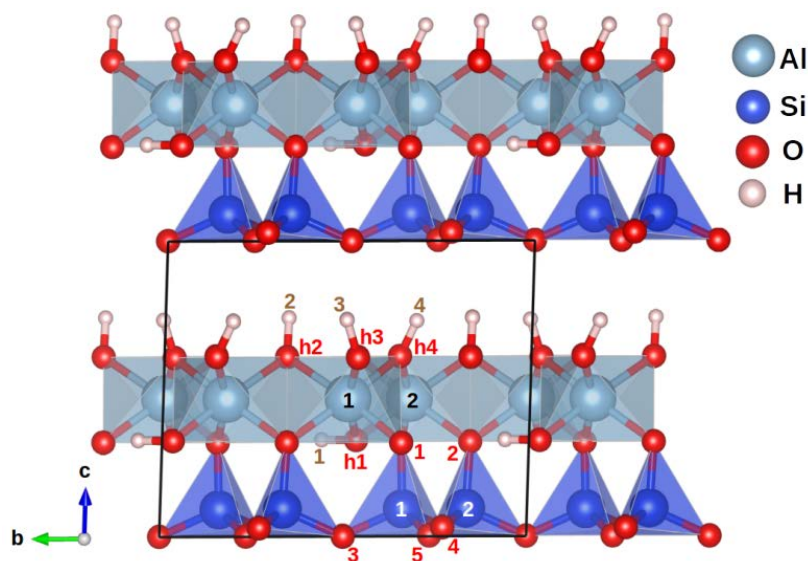


Figura 1. Estructura de la caolinita; la celda unitaria aparece indicada por el recuadro negro (Weck et al., 2015).

Los diferentes polimorfos del grupo de la caolinita se distinguen en función del enlace entre las láminas. En la dickita los tres grupos OH participan en la unión de las láminas, al contrario que en la nacrita, donde sólo dos forman un enlace de hidrógeno, mientras que el tercer grupo de OH exhibe un enlace débil. Por tanto se puede decir que la dickita es la forma más estable de los polimorfos de la caolinita. Los polimorfos dickita y nacrita también se diferencian en función del número de láminas estructurales que se apilan en la celda unidad según el eje c y de la ocupación de los Al^{3+} en la capa octaédrica. Ambas son monoclinicas.

La caolinita es triclinica pero existen politipos que oscilan entre la caolinita triclinica ordenada (T), con un ángulo $\alpha=91,8^\circ$ y la de mayor desorden con $\alpha=90^\circ$. La estructura cristalina es generalmente resistente al ataque por la mayoría de los fluidos corrosivos, por lo que la caolinita puede ser considerada como un polvo blanco inerte, el cual no reacciona con muchos medios en los que está presente, lo que es otra importante propiedad comercial. Generalmente las caolinitas de grano fino formadas bajo condiciones diagenéticas de baja temperatura tienden a ser desordenadas, y las caolinitas encontradas en forma masiva en depósitos hidrotermales tienden a estar bien ordenadas. Para definir el conjunto de estas especies (caolinita, nacrita y dickita)



se utiliza el término kaolinitas, aunque es más frecuente la denominación "minerales del caolín" (Bartolomé, 1997).

3.3. Métodos de beneficio

Las arcillas caoliníferas pueden ser utilizadas directamente en la industria, pero a menudo los caolines son procesados previamente, para incrementar las propiedades deseadas, que residen en las partículas más finas (Bartolomé, 1997).

Los métodos de beneficio de los minerales caoliníticos dependen de la cantidad y naturaleza de las impurezas minerales asociadas al material. y pueden ser divididos entre métodos de vía seca y métodos de vía húmeda. Los primeros consisten en la trituración del material mediante una trituradora de mandíbulas y una posterior separación granulométrica. Este es un método económico pero no obtiene los resultados y rendimientos obtenidos por los métodos de vía húmeda, los cuales consisten en una previa trituración mediante una trituradora de mandíbulas para obtener un producto de menor tamaño y uniforme, de seguir teniendo material grueso éste es atricionado, proceso que consiste en una agitación energética que da un trabajo mecánico al mineral dejando la caolinita prácticamente libre de la roca encajante.

El material posteriormente es enviado a un agitador, con el fin de dar la consistencia necesaria para que el mineral pueda ser procesado en el hidrociclón, se agita agregándole agua formando con esto una mezcla homogénea que alimenta al hidrociclón y posteriormente es clasificado (Coordinación general de minería, 2012).

El hierro es el mayor principal contaminante en los caolines y la eliminación de este es importante en industrias como la del papel, donde los requisitos de pureza son más altos. Estas partículas ferrosas pueden formar parte o no de la estructura cristalina, cuando estas se encuentran dentro, se hallan como Fe^{2+} y, por tanto, no afectan a la coloración. Mientras que si estas partículas aparecen en forma de minerales secundarios como hematites, goetita o maghemita, el hierro puede ser separado mediante un separador magnético (González y Ruiz, 2006).

3.4. Blanqueamiento

La presencia de hierro coloidal afecta notablemente a la blancura de estos minerales cuando se calcinan por este motivo los caolines deben ser blanqueados para obtener un valor añadido. Existen distintos métodos de eliminación del hierro y pueden clasificarse en métodos físicos y químicos (González y Ruiz, 2006). Los métodos físicos hacen uso de técnicas de separación como la ultraflotación, como el caso del estudio de (Raghavan et al., 1997) mediante el cual se experimenta una disminución del contenido de óxidos en la alimentación (1.06%) al de la salida de la flotación (0.35%) mediante un pretratamiento de alto cizallamiento del material de alimentación. Otro método físico de blanqueo es la separación magnética de alto gradiente (HGMS) (Chandrasekhar y Ramaswamy, 2002) en el que se observan reducciones de hasta el 42% del contenido de hierro en la salida del material.

Los tratamientos químicos emplean agentes lixiviantes, los cuales alteran las propiedades plásticas de las arcillas a causa de los ácidos inorgánicos empleados como es el caso del ácido sulfúrico o el clorhídrico que contaminan el producto con SO_4^{2-} y Cl^- (Olvera et al., 2013). Existen también investigaciones para el desarrollo de métodos de biolixiviación mediante microorganismos en la purificación de los caolines (de Mesquita et al., 1996).

Existen otros métodos de blanqueamiento como es el uso de cloro en forma de gas, el cual resulta un decolorante efectivo en arcillas y caolines por causa de la volatilización del hierro como FeCl_3 . Este método no altera las propiedades del material de partida, pero requiere unas condiciones de atmósferas controladas pues la presencia de O_2 oxidaría la materia orgánica (González y Ruiz, 2006).

3.5. Antecedentes de explotación de caolines en Bolivia

Bolivia no es un país donde exista históricamente la tradición de extraer materiales no metálicos, pero están siendo el inminente agotamiento de reservas de metales y el aumento de las dificultades para poder extraer las mismas de manera artesanal, lo que está provocando que las empresas se fijen en otro tipo de materiales como el caolín,

material que presenta escasas variaciones de precio durante el tiempo (Figura 2). Actualmente la empresa nacional Comibol ha iniciado en 2016 la explotación de caolín en la mina de La Colorada, en Oruro (La Patria, 2016). Existen estudios y evidencias de otros yacimientos de caolín en la región, situados en el distrito de La Bella, en Santa Cruz de la Sierra y en el distrito de Paria, situado a 22km del emplazamiento del presente estudio (Arduz et al., 1994).

3.6. Propiedades

Las propiedades más importantes son las siguientes: blancura, brillo terroso mate, propiedad higroscópica (absorbe humedad), resistencia a agentes químicos, aislante eléctrico, inodoro, resistente a altas temperaturas, no tóxico, no abrasivo, refractario, moldeable, de rápida dispersión, alta adherencia (Hernández, 2017).

La blancura es una de las propiedades más importantes, ya que el color blanco del Caolín es decisivo para muchas de sus aplicaciones industriales y su utilización exige en algunos casos, especificaciones de brillo y de blancura. Algunas aplicaciones como el caso del papel, requieren blancura y brillo específicos, que en muchos casos deben ser mayores al 86% dependiendo del tipo y calidad del papel, y el caolín grado cerámico que exige una blancura en crudo de 78-83%, para productos de alta resistencia y 75-80% en el producto de loza para baño. Otros usos como la pintura no requieren especificaciones tan estrictas, exige solo una blancura y brillo superiores al 83% y el cemento que en muchos casos requiere sólo que al quemar se obtenga un producto blanco. La blancura de caolinita después de quema se define por el grado de átomos sustitutos de impureza de algunos elementos cromóforos en la matriz cristalina; como hierro en sustitución del aluminio (Al) octaédrico (Jepson, 1988).

En caso de contener impurezas de Fe el resultado final tendrá color rojizo debido a la transformación del Fe en hematites durante la cocción en condiciones de oxidación (Stępkowska y Jefferis, 1992), blancura, inercia ante los reactivos químicos, atoxicidad, poder defloculante, resistencia mecánica tras la cocción, elevada refractariedad,

suspensiones de altas concentraciones en sólidos y baja viscosidad, etc. (Bartolomé,1997).

El caolín es un material que experimenta variaciones pequeñas en su precio a lo largo del tiempo y eso podría convertirlo en una fuente de ingresos constantes para la universidad, de modo que esta pudiese mejorar sus instalaciones, prácticas y para que los alumnos trabajasen mediante estudios del depósito.

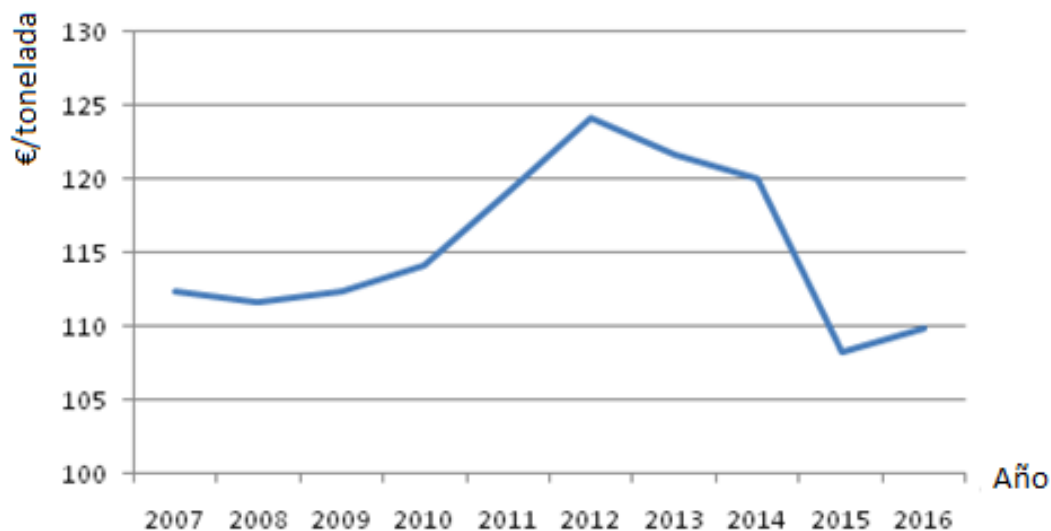


Figura 2. Precio medio del caolín lavado en Estados Unidos, en €/tonelada (modificado de <https://www.statista.com/statistics/248194/average-price-of-kaolin/>).

3.7. Aplicaciones

Los usos industriales son amplios y abarcan distintos ámbitos, un ejemplo de ello son las siguientes aplicaciones:

En la industria del papel se emplea como carga y para proporcionarle al papel un acabado superficial óptimo, las características para el material que se emplea como relleno deben contener el 87% de caolinita, como mínimo el 48% de partículas menores de $2\mu\text{m}$ y blancura del 83.5% (Goonvean fibres, 2018), en el caso del empleado para recubrimiento el contenido en caolinita debe ser del 90%, como



mínimo el 70% de partículas menores de $2\mu\text{m}$, 50% de partículas menores de $1\mu\text{m}$ y una blancura del 83.5% (Goonvean fibres, 2018).

En la cerámica, como en la vajilla o porcelana, las características buscadas responden a parámetros físicos. Una característica importante a tener muy en cuenta, es la contaminación por compuestos de hierro, cobre, cromo y manganeso. Estos elementos causan un deterioro de la calidad final del producto cuando están presentes en forma de partículas o adsorbidos en la red de la caolinita. Cuando se encuentran en forma combinada, estos elementos contribuyen a la pérdida de blancura después del cocido (Bartolomé, 1997).

Los caolines pueden ser empleados como adsorbentes en procesos de control de la contaminación (Churchman *et al.*, 2006) de iones metálicos (Mishra y Patel, 2009), de contaminantes orgánicos como colorantes (Vimonses *et al.*, 2009) y de pesticidas (Pal y Vanjara, 2001). También pueden ser empleados en tratamientos de purificación de agua (Castellano *et al.*, 2010).

El caolín también puede ser empleado en productos farmacéuticos, en los cuales se espera un material con alta pureza y bajo contenido en SiO_2 y metales por considerarlos peligrosos, y la ausencia de minerales considerados cancerígenos por la International Agency for Research on Cancer (IARC) como es el caso de la Cristobalita, perteneciente al grupo-I de sustancias cancerígenas (López-Galindo *et al.*, 2007). Es frecuente su empleo en fármacos destinados a problemas intestinales de carácter no bacteriano, protegiendo el intestino gracias a su acción demulcente, o de protección local (Vademecum, 2017).

El caolín también se utiliza en la industria de la cosmética; en este caso, el material a emplear debe estar exento de arenisca e impurezas hidrosolubles. Es empleado en polvos faciales por su capacidad de absorción de humedad que le permite absorber el sudor (Wilkinson y Moore, 1990).

También como carga de abonos, pesticidas y alimentos de animales. La industria química emplea el caolín en la fabricación de sulfato, fosfato y cloruro de Al, así como para la fabricación de ceolitas sintéticas (Aznar y La Iglesia Fernández, 1985).

4. Situación geográfica

El área de estudio está ubicada en el oeste de la ciudad de Oruro, situada a unos 200 km de la ciudad de La Paz (Figura 3, 4). Geográficamente, el depósito está situado en la zona del Altiplano Andino, a una altitud de 3700m respecto al nivel del mar. La zona pertenece a una concesión minera propiedad de la Universidad Técnica de Oruro, UTO (Figura 5).

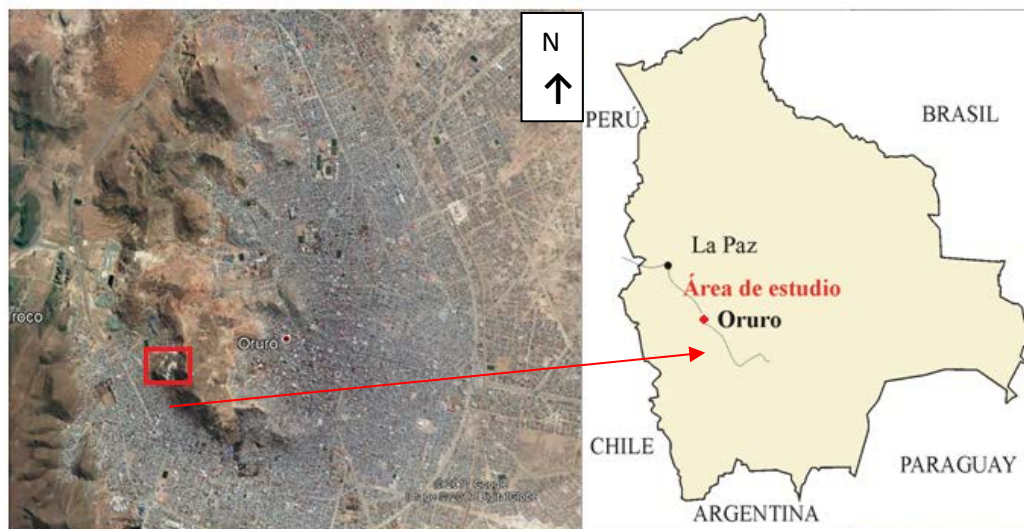


Figura 3. Localización del depósito de los caolines estudiados.

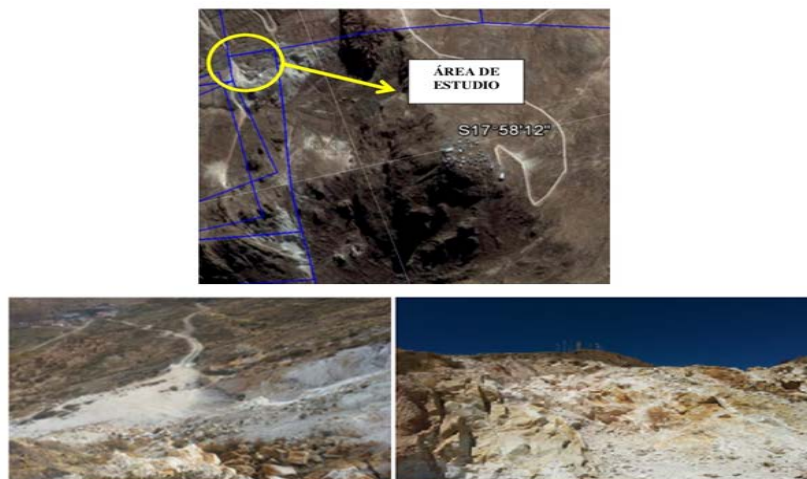


Figura 4. Emplazamiento lugar de muestreo y detalle de la zona.

Figura 5. Concesión minera UTO.

5. Geología

5.1. Geología de Bolivia

La geología de Bolivia puede ser dividida en seis provincias: el Escudo Precámbrico, las Llanuras Chaco-Benianas, la zona Subandina, la Cordillera Oriental, el Altiplano y la Cordillera Occidental. Las últimas cuatro provincias comprenden el Orógeno Andino Mesozoico-Cenozoico de Bolivia (Arce-Burgoa, 2009).

El Escudo Precámbrico de Brasil se extiende hasta las superficies orientales de Bolivia y cerca del 20% en superficie de la misma. Las formaciones rocosas son principalmente mesoproterozoicas, rocas metasedimentarias y metaígneas de alto grado.

La llanura Chaco-Beniana, casi un 40 % del territorio, constan de 100 a 3.000 m de sedimentos aluviales recientes. Estos, a su vez, recubren sedimentos de estratos rojos más antiguos de casi 6.000 m de espesor, que cubren las rocas del basamento precámbrico (Este) y rocas más jóvenes (Oeste).

La zona Subandina es un margen interior de un cinturón de pliegues y cabalgamientos. Se compone de cadenas montañosas angostas con elevaciones que van desde los 500 a los 2.000 m. Los tipos de roca corresponden a rocas sedimentarias marinas paleozoicas, además de rocas sedimentarias del mesozoico y más jóvenes.

La Cordillera Oriental cubre una superficie de 280.000 km² aproximadamente. Está formada por rocas metamórficas y sedimentarias de la era paleozoica. Esta cordillera presenta elevaciones que van desde los 4.500m a los 5.500 m.

El Altiplano con 110.000 km² es una meseta alta con elevaciones de 3.500-4.000 m. Es una cuenca inter montañosa con hasta 15 km de sedimentos erosionados de la Cordillera Occidental y Oriental. Las montañas aisladas con estratos terciarios y roca volcánica continental interrumpen la llanura plana. Una característica especial de esta superficie y de la Cordillera Occidental es la formación de salinas y lagunas, tales como el Salar de Uyuni de 10.000 km². El relleno de cuenca fue dominada por la erosión de la Cordillera Occidental durante el Eoceno Superior-Oligoceno, aunque un acortamiento

durante el Neógeno en la Cordillera Oriental y Subandino derivó en una posterior dominio de sedimentos más jóvenes provenientes del este (Horton et al., 2002).

La Cordillera Occidental con 30.000 km² es más antigua y compleja, se compone de una cadena montañosa volcánica de la era cenozoica con varios estratovolcanes activos. En los territorios adyacentes peruanos y chilenos, la formación de la misma Cordillera está dominada por flujos y rocas piroclásticas del Jurásico Superior, Cretácico Inferior y secuencias marinas de areniscas y limolitas.

5.2. Geología del área

El área de estudio pertenece al Altiplano, el cual está constituido por formaciones Paleozoicas plegadas, sistemas volcánicos Terciarios y secuencias sedimentarias del Cuaternario. De acuerdo con (Sugaki et al., 1981), el Paleozoico en esta zona se divide en cuatro formaciones: Cancañiri, Llallagua, Uncia y Catavi (Figura 6).

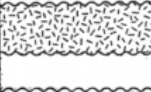
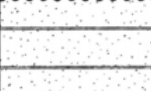

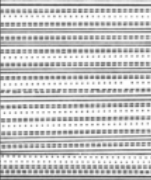
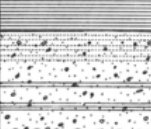
Age	Formation name	Thickness	Column	Rocks
Cenozoic	Quaternary			
	Tertiary			
	Morococala F.	150+		Dacite, Dacitic tuff (7 Ma) Acidic intrusives (19-22 Ma)
PALEOZOIC	Catavi F.	700+		Sandstone with parting of shale
	Uncia F.	1800±		Slate with parting of sandstone
	Llallagua F.	1100±		Alternation of sandstone, quartzite and slate
	Cancañiri F.	400+		Phyllite Graywacke containing granule Alternation of sandstone and slate containing granule

Figura 6. Columna geológica departamento de Oruro (Sugaki et al., 1981).

Estas formaciones están compuestas principalmente por arenisca, cuarcita, pizarra y sus alteraciones y tienen un espesor de más de 4000m en total (Figura 6). La formación de Morococala tiene gran importancia, perteneciendo al sistema volcánico terciario, ya que aparece ocupando una gran extensión en el NE del distrito.

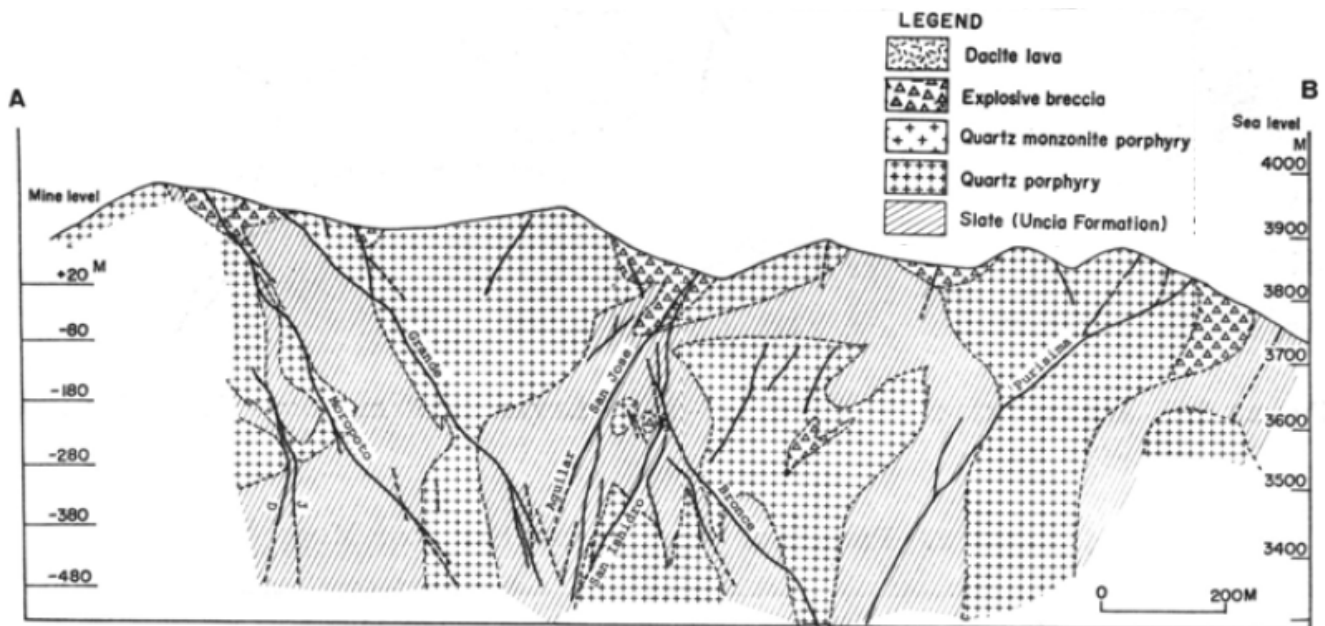


Figura 7. Corte geológico zona de estudio, ubicada en mina San José, Oruro (Sugakiet al., 1981).

La geología y los depósitos minerales donde se encuentra la zona de estudio, fueron descritos por (Campbell, 1942; Chace, 1948; Turneure, 1960; Sillitoe et al., 1975). Como se puede ver en la Figura 7, el área de la zona de estudio consiste en pizarra de la Formación Uncia en el Silúrico, cuarzo porfídico y cuarzomonzonita porfídica de una intrusión del Mioceno. La zona está compuesta principalmente de sericita, alteraciones porfídicas y pizarras del Paleozoico correspondientes a la formación Uncia. La zona de estudio está cubierta por dacita del Plioceno correspondiente a la formación de Morococala. Aparecen en stocks los cuales contienen cuarzos, plagioclasas, feldespatos alcalinos y biotita como principales fenocristales. Estos stocks se formaron por una brecha intrusiva la cual se encuentra alterada hidrotermalmente, esta alteración se conoce como sericitización donde el cuarzo, la sericita y la pirita aparecen junto con la alunita y el caolinita (Sugaki et al., 1981).

Las rocas volcánicas de este depósito están constituidas por tobas, lavas, domos, cuellos volcánicos y diques de composición dacítica. La formación de caolinita involucra un mecanismo de argilitización que contempla una lixiviación por hidrólisis de los elementos alcalinos y alcalinotérreos de la roca madre como consecuencia de la circulación de fluidos hidrotermales de baja temperatura y valores de pH tendentes a ácidos (Arduz et al., 1994). La sericita, producto de anteriores etapas de alteración, daría lugar a la caolinita mediante la introducción de $H^+ + H_2O$ con desprendimiento de iones K^+ y enriquecimiento masivo de alúmina y sílice, según la reacción:



6. Metodología y muestreo

El muestreo se llevó a cabo por la doctora Pura Alfonso Universidad Politécnica de Catalunya (UPC) y el doctor Elvis Trujillo Universidad Técnica de Oruro (UTO). Las muestras tomadas son compuestas, es decir, cada una de ellas ha sido recogida a partir de pequeñas submuestras del área de estudio.

6.1. Métodos analíticos

El presente trabajo se ha realizado mediante diversas técnicas analíticas con el fin de establecer los minerales que componen dicho material y las características que este posee.

La metodología fue desarrollada de acuerdo con el siguiente esquema:

- Caracterización química mediante fluorescencia de rayos X (FRX).
- Identificación de las fases minerales por difracción de rayos X (DRX).
- Espectroscopía infrarroja (FTIR).
- Análisis térmico diferencial (ATD) y análisis térmico gravimétrico (ATG).
- Gresificación mediante el empleo de un equipo de dilatometría.
- Distribución de tamaños de las partículas de las muestras mediante granulometría láser (GL).

6.1.1. Caracterización química mediante fluorescencia de rayos X (FRX)

La caracterización química mediante fluorescencia de rayos X, es un método de análisis elemental cualitativo y cuantitativo no destructivo, que se basa en la medición de longitudes de onda o energía de rayos X, emitidas por la muestra después de ser bombardeada por una radiación primaria (Zapata et al., 2006).

Se trata de una técnica que emplea la emisión secundaria o fluorescente de radiación X generada al excitar una muestra con una fuente de radiación, esta energía es absorbida por los átomos y genera una producción de rayos X secundarios o de fluorescencia emitidos por la muestra. Estos rayos secundarios tienen una intensidad proporcional a la concentración de los elementos presentes en la muestra (Muñoz, 2010).

Este análisis emplea una recta de calibración para la cuantificación de los elementos confeccionada con muestras geológicas de referencia internacional en perla (dilución 1/10). Este primer análisis tiene como objetivo justificar los siguientes análisis en función de si se encuentran en las muestras indicadores de una posible presencia de caolinita, para ello la referencia se compone de una serie de óxidos cuya presencia es característica de los caolines originados por alteración hidrotermal como son el SiO_2 , Al_2O_3 y K_2O , así también como la presencia de elementos contaminantes de los mismos como Fe_2O_3 , TiO_2 y MgO entre otros.

El estudio de fluorescencia de rayos X realizado para cada una de las muestras (SJ-1 y SJ-2), permite la cuantificación de la composición química principal empleando una recta de calibrado confeccionada con muestras geológicas de referencia internacional en perla (dilución 1/20).

6.1.2. Identificación de las fases minerales por DRX

La difracción de polvo de rayos X (DRX) es un método de análisis estructural, que permite identificar los minerales por su estructura cristalina. No se trata pues de un método analítico químico, pero, permite indirectamente estimar la composición de la muestra analizada con una buena aproximación del contenido en elementos mayoritarios.

Esto es debido a que prácticamente todos los minerales son cristalinos, es decir, disponen sus componentes químicos (átomos, iones, moléculas) de forma regular, llenando el espacio. Eventualmente todos los cristales pueden desarrollar formas exteriores poliédricas, aunque gran parte de la masa mineral no manifiesta esta propiedad necesariamente. La distribución regular en el espacio de los componentes del mineral se describe mediante las redes cristalinas, que ponen de manifiesto la

repetición periódica de la celda del mineral. La celda es pues una unidad, en forma de paralelepípedo, que repetida idénticamente llena todo el espacio del cristal (Melgarejo et al., 2010).

La celda unitaria forma redes cristalinas y estas contienen planos reticulares orientados los cuales se denotan con h , k , l y este espaciado, que corresponde a la sucesión de estos planos paralelos se denomina $dhkl$. La ley de Bragg de la difracción establece que los rayos X se reflejan sobre los planos de los cristales según un ángulo θ que depende del espaciado $dhkl$, esta ley permite obtener, para cada mineral, los valores de sus espaciados y de esta forma compararlos con patrones de difracción de minerales estándar para su identificación.

El método empleado en el presente estudio para realizar estos análisis se trata del método conocido como el método de polvo cristalino. La preparación de las muestras enviadas a análisis se realizó mediante la molienda del material en un mortero de ágata hasta conseguir un polvo impalpable, una vez molido el material se monta en un portamuestras de aluminio y se coloca en el soporte del difractómetro. Este difractómetro ha realizado el análisis en un intervalo de 2θ de 4° a 65° . El resultado es un difractograma de rayos X en el cual se recogen las intensidades de los datos en función del ángulo de difracción 2θ .

Las muestras se pulverizaron en un mortero de ágata hasta obtener un polvo fino, se colocaron en un portamuestras y se llevaron a analizar.

Este método, en muestras arcillosas no siempre es exacto debido a que las partículas de las arcillas son tan pequeñas y se presentan en varias direcciones, que, al momento de analizar la muestra, no genera una difracción máxima provocando que su espectro sea muy tenue o incluso invisible (resolución mínima). Por lo tanto es necesario orientar la muestra (acomodarla en su plano basal), para mejorar el espectro de difracción. Esto se logra acomodando los pequeños cristales de las arcillas de manera basal, uno sobre otro en el mismo plano, con el consecuente efecto de que la difracción mejore. La orientación produce un pseudomacrocristal que difracta aproximadamente como si miles de cristales pertenecieran a un solo cristal grande. Esta característica de difracción resultante se debe al mejoramiento de la orientación cristalográfica (Velde, 1992).

Los agregados orientados tienen por objeto intensificar las reflexiones basales de los minerales de arcilla laminares. La forma más común de estos agregados es simple. Una suspensión de arcilla se deja simplemente sedimentar sobre un portamuestras plano de vidrio (Justo y Morillo, 2000).

Los análisis de Difracción de rayos X fueron realizados en un difractómetro ubicado en los Centres Científics i Tecnològics de la Universitat de Barcelona (CCiT-UB). Partiendo de

un cuarteo previo de las muestras obtenidas en campo, se realizaron de acuerdo al siguiente esquema:

1. Estudio de difracción de rayos X para cada una de las muestras, resultando la mineralogía de cada una de las muestras.
2. Estudio de agregados orientados para cada una de las muestras, el cual tiene por objeto intensificar las reflexiones basales de los minerales de arcilla laminares. La morfología laminar está relacionada directamente con el carácter de las redes de capa constitutivas del mineral y la secuencia atómica normal a la superficie de la lámina es característica de los principales grupos de minerales de arcilla (Justo y Morillo, 2000).
3. Estudio de difracción de rayos X para cada una de las muestras separadas por fracciones granulométricas $60\mu\text{m}$ - $20\mu\text{m}$, $20\mu\text{m}$ - $2\mu\text{m}$ y $<2\mu\text{m}$. Para la obtención de los tamaños de grano más finos, cada muestra (SJ-1 y SJ-2) fue sometida a un proceso de precipitación mediante el empleo de pirofosfatos durante 12h. Una vez pasado este tiempo, las partículas más finas quedan en suspensión y son extraídas del resto de material para, posteriormente, ser secadas mediante un horno.

6.1.3. Espectroscopía infrarroja (FTIR)

Se trata de un método analítico basado en la radiación infrarroja, este emplea la interferometría para registrar información sobre el material al que se aplica el haz de infrarrojos. La transformada de Fourier tiene como resultado una serie de espectros que los analistas pueden usar para identificar o cuantificar el material.

Cuando la radiación de infrarrojos alcanza una muestra, parte de la radiación es absorbida por la muestra y otra parte la atraviesa (se transmite). La señal resultante en el detector es un espectro que representa la «huella» molecular de la muestra. La utilidad de la espectroscopía de infrarrojos se debe a que distintas estructuras químicas (moléculas) producen distintas huellas espectrales.

6.1.4. Propiedades térmicas: ATD-TG

El Análisis térmico diferencial (ATD) y térmico gravimétrico (TG) permite determinar la diferencia en el comportamiento térmico entre una sustancia y un material de referencia. Se trata de un análisis en función de la temperatura sometiendo a la muestra y al material de referencia a las mismas condiciones, estas condiciones variantes de temperatura provocan efectos y pueden producir cambios en sus



propiedades. En el ATD, los cambios de peso configuran la base de la termogravimetría (TG), mientras que la medida de los cambios de energía constituye la base del análisis térmico diferencial (ATD). Así, la TG nos indica cuando una muestra pierde o gana peso y cuanto, mientras que el ATD nos dice si una reacción o cambio físico es endotérmico o exotérmico. El análisis térmico juega un papel específico en la identificación y determinación cuantitativa de los componentes minerales de las rocas. Los datos ATD proporcionan información analítica indirecta sobre un material (Földvari, 2011). La técnica requiere el uso de un material de referencia, que es una sustancia conocida, usualmente inactiva térmicamente (material inerte) sobre el intervalo de temperatura de interés. Las características importantes del material de referencia son que el comportamiento térmico (calor específico, conductividad, etc.) y el tamaño de partícula deben ser muy similares a los de la muestra (Földvari, 2011).

Para el análisis se preparó una muestra previamente molida en un mortero de ágata, a continuación se separaron 83.5 mg de cada una de las muestras y se colocaron en un soporte que fue introducido en el equipo. El patrón de referencia empleado para este análisis ha sido la alúmina el cual presenta un comportamiento conocido y tabulado. Dicho análisis ha sido realizado con un intervalo de temperatura que va desde la temperatura ambiente hasta los 1300 °C, con un rango de calentamiento de 10°C/min. Este análisis fue realizado en un equipo ubicado en la facultad de geología de la Universidad de Barcelona.

6.1.5. Gresificación mediante el empleo de un equipo de dilatometría

La dilatometría es el método para la medición con una gran precisión de los cambios en la dimensión de los sólidos, materiales fundidos, polvos y pastas en un cambio de temperatura programado y con una tensión de muestra despreciable.

Los materiales, como consecuencia del calor que recibe sufren una dilatación. En los materiales, esta propiedad se vincula con la energía de enlace mediante el coeficiente de dilatación o contracción térmica. El coeficiente de dilatación lineal es el alargamiento que experimenta un cuerpo por unidad de longitud al aumentar su temperatura de un grado. De dicho coeficiente se desprenden otros dos: el coeficiente de dilatación superficial y el de dilatación cúbica cuya magnitud es, respectivamente, dos y tres veces mayor que la del coeficiente de dilatación lineal. La expresión matemática del coeficiente de dilatación térmica es:

$$\alpha = 1/L \cdot dL/dT$$

Donde las dimensiones generales del material en una dirección dada son L y aumentan al aumentar la temperatura T. El coeficiente de dilatación térmica describe cuánto se dilata o se contrae el material cuando cambia su temperatura.

6.1.6. Distribución de tamaños de las partículas mediante granulometría láser (GL)

El método de granulometría láser se basa en la difracción láser para la medición del tamaño de partículas mediante la interpretación de las intensidades de los anillos de difracción y la distancia que hay entre ellos (ángulos de declinación desde la dirección de la luz incidente). Junto con la difracción durante la iluminación de las partículas otros fenómenos asociados son: reflexión, refracción, absorción y radiación (Stojanović y Marković, 2010).

Uno de los fenómenos que ocurren en las partículas iluminadas se llama dispersión de la luz. En contraste con la luz difractada, que se emite en ángulos pequeños con respecto a la luz incidente, la dispersión es más compleja porque la luz dispersada se emite en todas las direcciones. La dispersión depende de la relación del diámetro de una partícula (D) y de la longitud de onda de la luz inducida (λ); en consecuencia, el patrón de dispersión cambiará no sólo con un cambio en el tamaño de las partículas, sino también como resultado de un cambio en la longitud de onda. Dependiendo de la relación D/λ se puede distinguir entre la dispersión Fraunhofer (el tamaño de las partículas es por lo menos 5 a 6 veces mayor que λ), Mie (la relación D/λ está alrededor de uno) y Rayleigh (el tamaño de la partícula es considerablemente más pequeña que λ) (Stojanović y Marković, 2010).

7. Resultados

7.1. Granulometría

Para este estudio se analizaron las dos muestras, SJ-1 y SJ-2, para las cuales se presentan las siguientes distribuciones de tamaños de partículas (Tabla 1).

Tabla 1. Volumen (%) de fracciones contenidas en cada muestra.

Muestra	Volumen %			
	Arenas	Limos	Arcilla	
		4-62 μm	2-4 μm	<2 μm
SJ-1	0.1	57.1	17.1	25.7
SJ-2	0.1	56.4	16.4	27.1

El cálculo fue realizado desde un tamaño de partícula de 0.04 a 2000 μm para la muestra SJ-1. La muestra SJ-1 presenta un contenido de fracción limo de un 57.1% y de fracción arcilla de un 42.8% del cual el 25.7% corresponde a arcillas menores a 2 μm .

La Figura 8 representa la gráfica de esta muestra la cual presenta una distribución irregular (bimodal) donde el promedio de tamaño de partículas es de $9.869 \mu\text{m}$ y el tamaño más abundante son las partículas de $9.370 \mu\text{m}$.

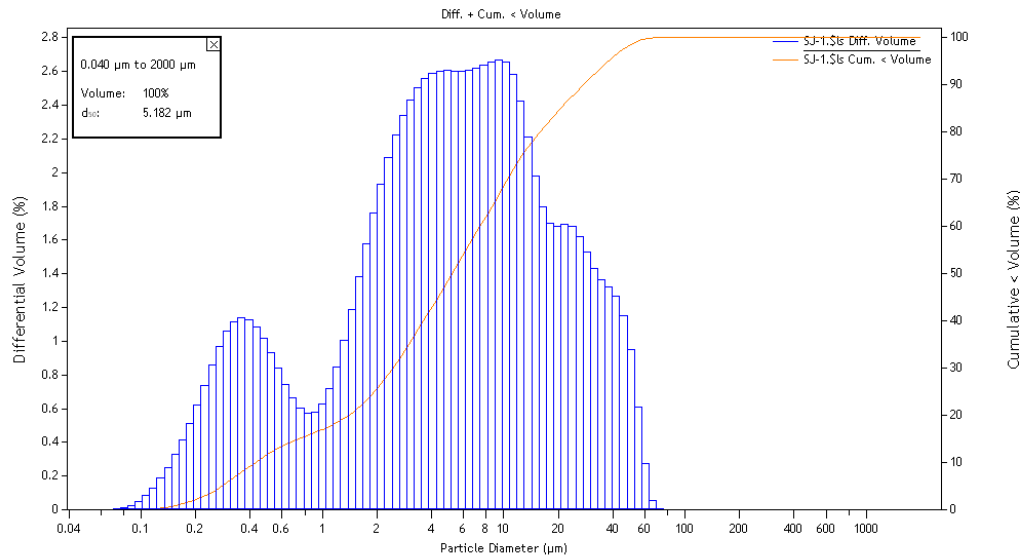


Figura 8. Distribución de los tamaños de las partículas de la muestra SJ-1 a partir de GL.

El cálculo fue realizado desde un tamaño de partícula de 0.04 a $2000 \mu\text{m}$ para la muestra SJ-2. La muestra SJ-2 presenta un contenido de fracción limo de un 56.4% y de fracción arcilla de un 43.5% del cual el 27.1% corresponde a arcillas menores a $2 \mu\text{m}$. La Figura 9 representa la gráfica de esta muestra la cual presenta una distribución irregular (bimodal) donde el promedio de tamaño de partículas es de $9.420 \mu\text{m}$ y el tamaño más abundante son las partículas de $8.536 \mu\text{m}$.

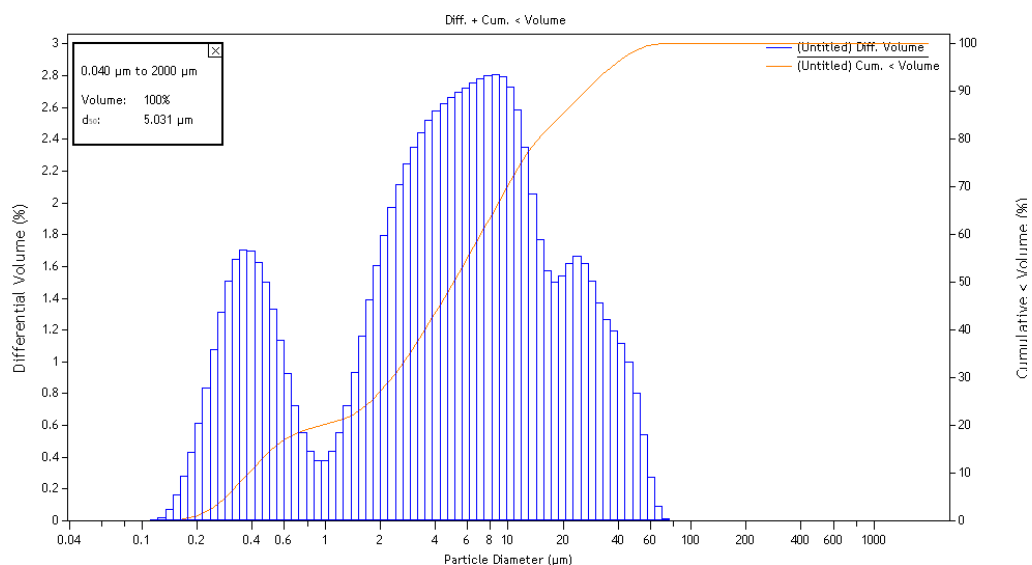


Figura 9. Distribución de los tamaños de las partículas de la muestra SJ-2 a partir de GL.

7.2. Composición química

Para determinar la composición química de las muestras del depósito de caolines se analizaron dos muestras provenientes del lugar de estudio SJ-1 y SJ-2. El resultado se muestra en la Tabla 2. Aunque el caolín puro únicamente contiene SiO_2 y Al_2O_3 , los análisis indican que las muestras presentan algo de Fe_2O_3 , entre 0.61 y 1.11 peso %. Además, se observa la presencia de otros componentes. El TiO_2 se halla entre 0.64 y 0.65 % en peso, el Na_2O está entre 0.22 y 0.23% en peso y el K_2O entre 4.02 y 5.51% en peso, el CaO oscila entre 0.61 y 0.17% en peso.

Tabla 2. Presencia de óxidos en muestras SJ-1 y SJ-2 en % en peso.

Óxidos	SiO_2	Al_2O_3	TiO_2	Fe_2O_3	MnO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	P_2O_5
SJ-1	64.41	19.35	0.64	1.11	0.02	0.37	0.61	0.22	4.02	0.18
SJ-2	66.67	19.97	0.65	0.61	0.02	0.29	0.17	0.23	5.51	0.16

7.3. Composición mineralógica

El estudio mineralógico consta de dos etapas, la primera consiste en la determinación de la mineralogía por DRX en las muestras SJ-1 y SJ-2 y la segunda en la de las fracciones granulométricas (60 μm -20 μm , 20 μm - 2 μm y <2 μm).

La muestra SJ-2 tiene mayor proporción en caolinita (8%) que la SJ-1 (5%) así como mayor proporción de cuarzo 46% frente al 25% de la muestra SJ-1 (Tabla 3). En la Figura 10 se muestra el diagrama para las dos muestras.

Tabla 3. Composición mineralógica de las muestras estudiadas, en % en peso.

Fases identificadas	Fórmula	SJ-1	SJ-2
Cuarzo	SiO_2	25	46
Alunita	$\text{K}(\text{Al}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6)$	5	-
Anatasa	TiO_2	1	1
Ortosa	$\text{K}(\text{AlSi}_3)\text{O}_8$	5	21
Yeso	$\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	2	-
Caolinita	$\text{Al}_4(\text{OH})_8(\text{Si}_4\text{O}_{10})$	5	8
Moscovita	$\text{KAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	58	25

El análisis por DRX muestra la existencia de caolinita en las muestras, para poder establecer en que fracción granulométrica se encuentra dicho material, se realizaron los análisis en las diferentes fracciones granulométricas (60 μm -20 μm , 20 μm - 2 μm y <2 μm) por separado (Tabla 4).

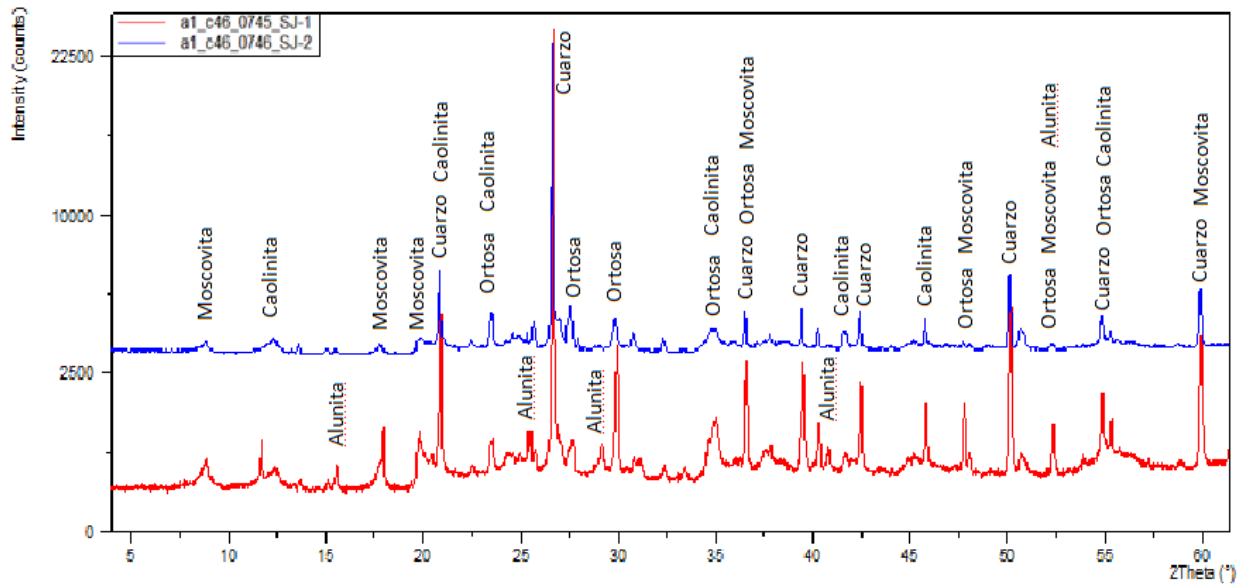


Figura 10. Comparación análisis DRX de SJ-1 y SJ-2.

La mayor concentración de caolinita se encuentra en la fracción de grano $<2\mu\text{m}$, pudiéndose observar el aumento de las apariciones a medida que el tamaño de grano disminuye. La muestra SJ-2 la muestra que mayor concentración de caolinita posee en esta fracción, con un 26.7% en peso respecto al 20% contenido en la misma fracción granulométrica en SJ-1. En las Figuras 11 y 12 se presenta el difractograma para cada fracción granulométrica.

Tabla 4. Composición mineralógica de las muestras, dependiendo del tamaño de grano y en % en peso.

Fases	SJ-1			SJ-2		
	20-60 μm	2- 20 μm	$<2\mu\text{m}$	20-60 μm	2- 20 μm	$<2\mu\text{m}$
Cuarzo	48.5	34	19	53	22.2	7.9
Moscovita	23.2	26	35	20	25.3	38.6
Anatasa	1	2	--	--	--	--
Alunita	3	12	9	4	4	5
Ortosa	5.1	16	15	13	--	17.8
Caolinita	10.1	10	20	10	15.2	26.7
Microclina	9.1	--	--	--	22.2	--
Hematites	--	--	2	--	--	--
Dickita	--	--	--	--	--	4
Albita	--	--	--	--	11.1	--

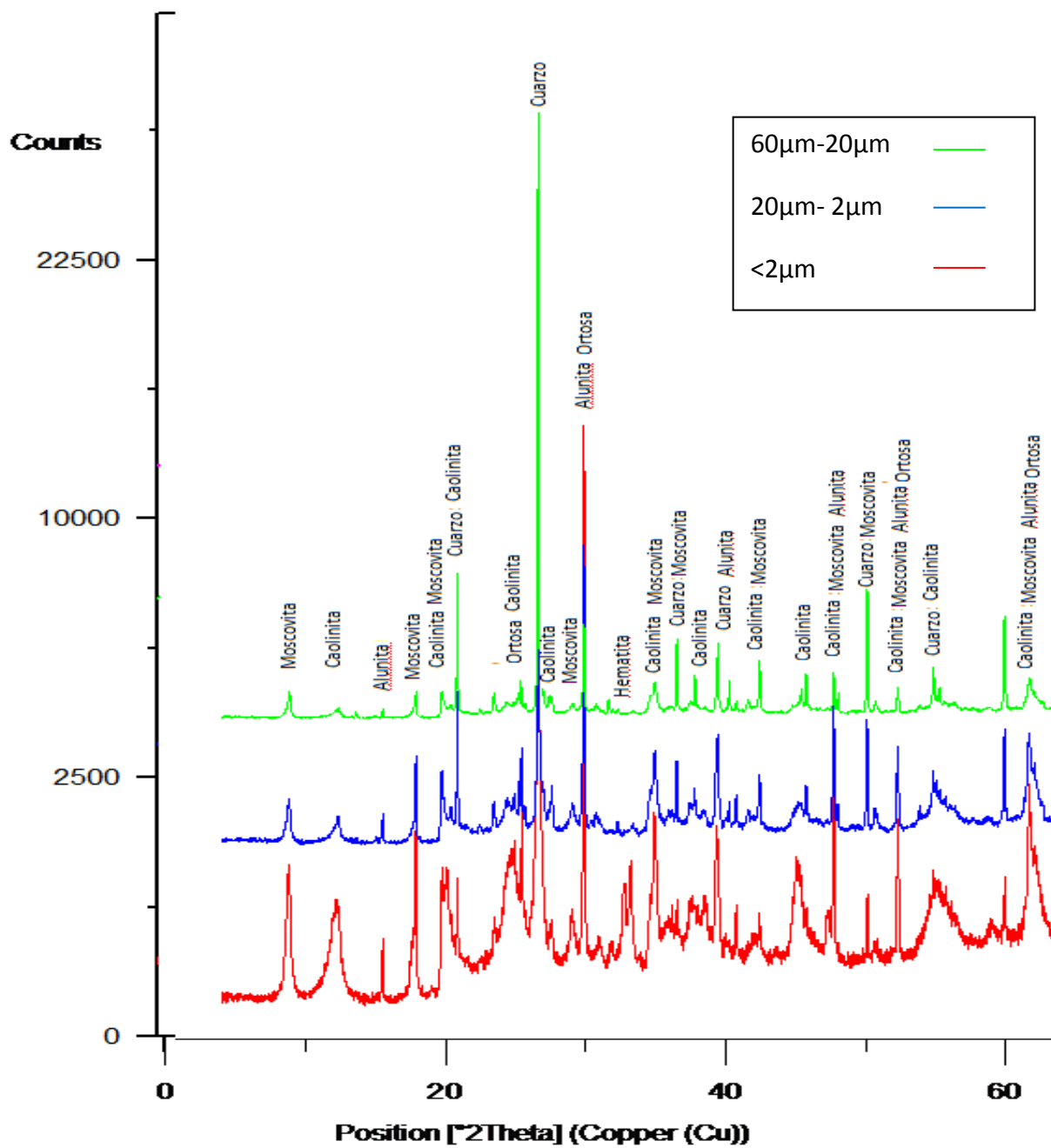


Figura 11. Comparación análisis DRX de SJ-1 para distintos tamaños de grano.



Caracterización de arcillas de la mina San José
Lucio Amando Penedo Pereira

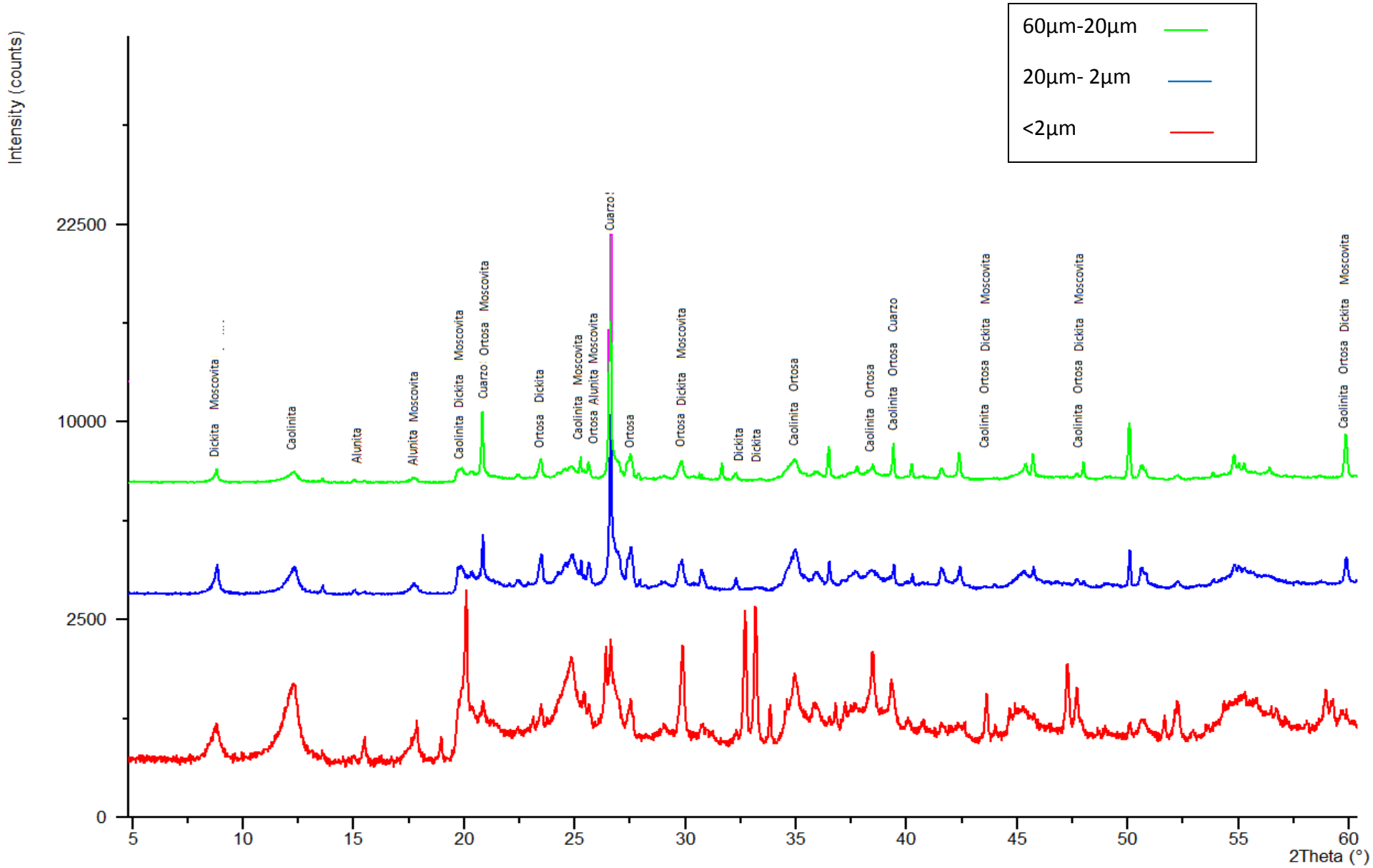


Figura 12. Comparación análisis DRX de SJ-2 para distintos tamaños de grano.

La caolinita presenta una reacción endotérmica a una temperatura de 530°-590°C, en donde se presenta una deshidroxilación $[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ (metacaolinita amorfa) + H_2O] y una reacción exotérmica a una temperatura de 900°-1000°C, en donde existe una transformación a una fase cristalina $[\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \rightarrow 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$ (mullita primaria o pseudomullita: espinela Si-Al) + $\text{SiO}_2 + \gamma \text{Al}_2\text{O}_3$] (Földvári, 2011).

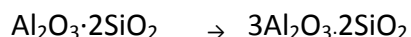
La muestra SJ-1 (Figura 14) presenta una reacción endotérmica a una temperatura de 521.1°C, en donde se presenta una deshidroxilación:



Caolinita

Metacaolinita amorfa

Presenta también una reacción endotérmica a 802.9°C en donde existe una última etapa de deshidroxilación y una posible transformación de las impurezas dentro de la muestra y una reacción exotérmica a una temperatura de 976.9°C, en donde existe una transformación a otra fase cristalina:



Metacaolinita amorfa

Mullita

Las pérdidas de masa que experimenta esta muestra se corresponden a: 0.98% pérdida de aguas superficiales, 3.45% pérdida de los grupos OH, 3.83% pérdidas producidas por la cristalización de la mullita y otras pérdidas como la deshidroxilación.

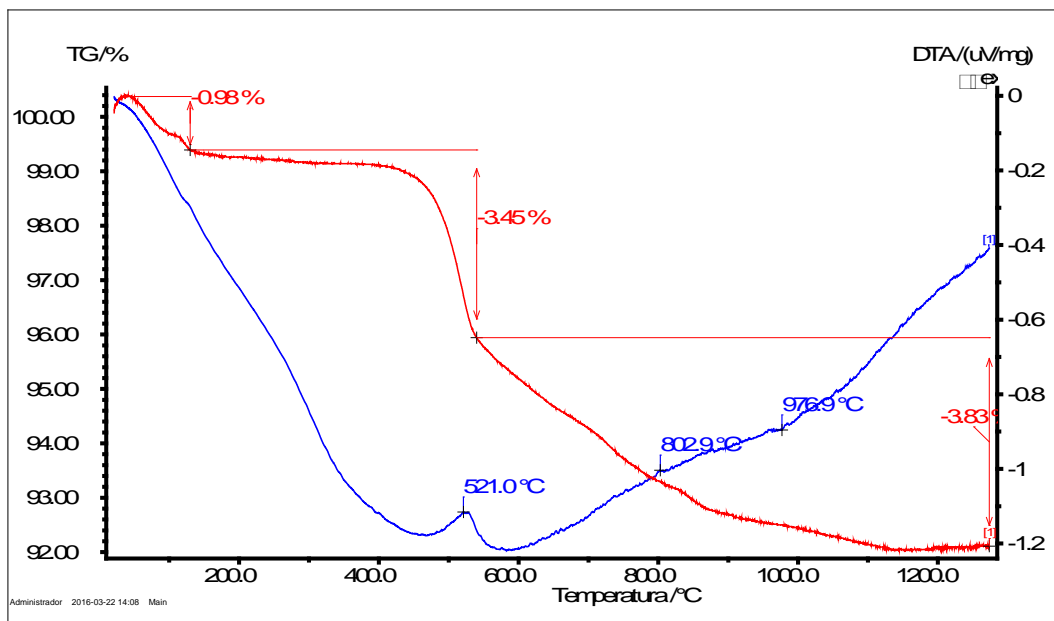


Figura 14. Análisis ATD y ATG muestra SJ-1.

La reacción endotérmica correspondiente a la deshidroxilación en la muestra SJ-2 (Figura 15) se produce a 519°C y una reacción exotérmica que conduce a la formación de mullita tiene lugar a 979.8°C.

Las pérdidas de masa que experimenta esta muestra se corresponden a: 0.58% pérdida de aguas superficiales, 3.64% pérdida de los grupos OH, 2.77% pérdidas producidas por la cristalización de la mullita y otras pérdidas.

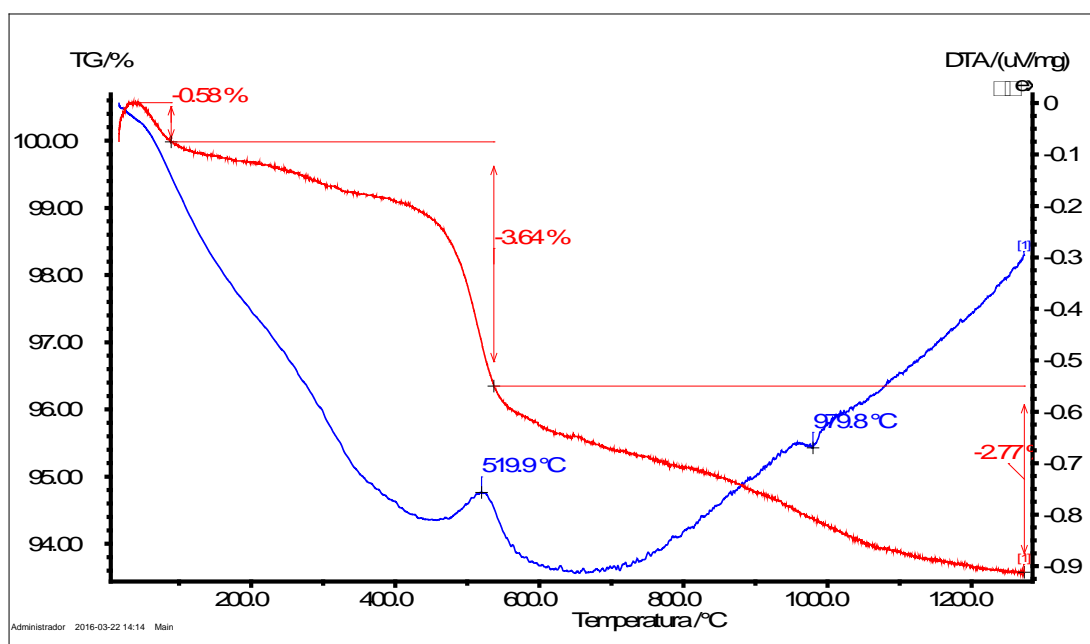


Figura 15. ATD -TG de la muestra SJ-1.

7.6. Gresificación

Para la realización de esta prueba se realizaron dos barras conformadas por material previamente pulverizado mediante un mortero de ágata de las muestras SJ-1 y SJ-2, estas barras presentaban una longitud inicial de 22.14mm 23.79mm respectivamente. Una vez finalizado el análisis la muestra SJ-1 presentó una $\Delta L = -1760.3\mu m$ dando como resultado una contracción de la muestra del 7.95%, mientras que para la muestra SJ-2 $\Delta L = -1885.5\mu m$ dando como resultado una contracción de la muestra del 7.925%.

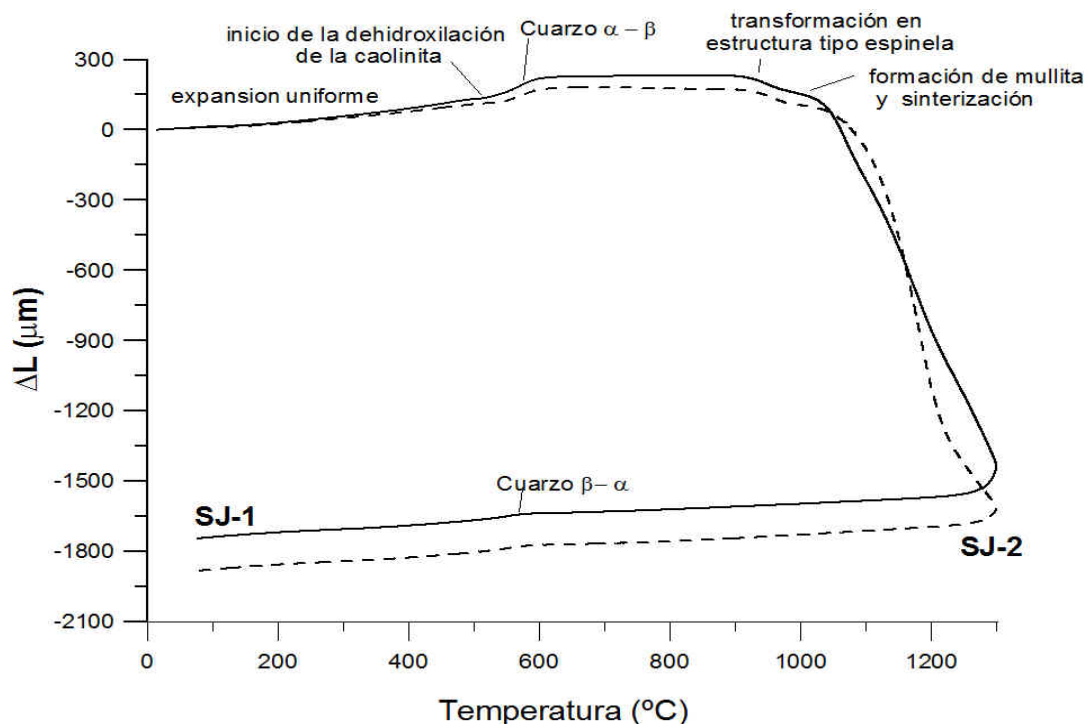


Figura 16. Dilatometría de los caolines estudiados.

Como se representa gráficamente en la Figuras 16 ambas muestras experimentan las mismas transformaciones a temperaturas similares y estas son:

1. A 501.2°C en SJ-1 y a 520°C en SJ-2 se produce un cambio de pendiente que corresponde con la pérdida de los grupos OH en la deshidroxilación de la caolinita y formación de la metacaolinita.
2. A 572.8°C en SJ-1 y a 569.5°C en SJ-2 se produce una expansión suave correspondiente a las transformaciones α a β del cuarzo.
3. A 891.6°C en SJ-1 y a 890.4°C en SJ-2 se produce el colapso de la metacaolinita en una estructura similar a la de la espinela.
4. A 1024.5°C en SJ-1 y a 1055.1°C en SJ-2 la fase similar a la espinela se transforma en mullita, la sinterización del material comienza durante esta etapa de formación de la mullita.

8. Discusión

A partir de los estudios realizados, se ha confirmado la presencia de caolinita en el lugar de estudio, con base en la caracterización química, mineralógica y térmica.

La presencia de caolinita en el lugar de estudio es baja en el total de las muestras, siendo SJ-2 la muestra que mayor contenido tiene con un 8% de contenido en peso frente al 5% en SJ-1. El aumento de la concentración de caolinita a medida que se disminuye el tamaño de grano, hasta tener el máximo en la fracción $<2\mu\text{m}$ con un contenido en peso de caolinita en SJ-1 y SJ-2 del 20% y 26.7% respectivamente, es indicativo de que el material presenta una mala distribución granulométrica, como indican los resultados de la granulometría láser.

A continuación se comparan los caolines empleados en diferentes industrias con los del lugar de estudio, empleando los datos de los análisis DRX para la fracción $\leq 60\mu\text{m}$:

Tabla 5. Especificaciones del caolín para su uso como recubrimiento y relleno en la industria del papel (Goonvean fibres, 2018).

Contenido		Recubrimiento	Relleno	SJ-1	SJ-2
Composición mineralógica	Caolinita	90-99	90-95	13,36	17,3
	Micas	7-10	5-10	28,06	27,96
	Cuarzo	0-3	0-5	33,83	27,69
Contenido de elementos mayores	Fe ₂ O ₃	0,5-1,8	0,5-1,8	1,11	0,61
	TiO ₂	0,4-1,6	0,4-1,6	0,64	0,65
Tamaño de partícula	$<10\mu\text{m}$	100	85-97	70	75
	$<2\mu\text{m}$	80-92	60-80	25,7	27.1
Brillo		85-93	82-85	--	--
Blancura		>90	>82	--	--

En la industria del papel se manejan distintos tipos de productos, dependiendo de esto admiten ciertos rangos de porcentajes en los tamaños de partícula, a mayor calidad de papel se pretenda conseguir, mejor deberán ser las calidades de los tamaños y formas de las partículas a emplear.

En la Tabla 5 se pueden comparar los resultados de las muestras estudiadas y las características de materiales empleados para el recubrimiento y el relleno en la industria del papel. Se puede observar que ambas muestras presentan un elevado contenido cuarzo, mineral abrasivo y penalizante para esta industria, así como un en micas. En cuanto al contenido de óxidos penalizantes que influyen en el color final de como Fe_2O_3 y TiO_2 , ambas muestras se encuentran dentro del rango admitido. Las muestras presentan una distribución granulométrica que no cumple los valores establecidos, así como el bajo contenido en caolinita presente en ellas.

Es por esto, que este material no puede ser empleado para este tipo de uso industrial sin un tratamiento previo que aumente su concentración en caolinita y disminuya su contenido en cuarzo y micas, puesto que su contenido en elementos mayores se encuentra dentro de los parámetros requeridos, siempre y cuando sus condiciones de brillo y blancura lo permitan.

Tabla 6. Especificaciones del caolín para su uso en pinturas (Hernández, 2017).

Contenido		Pintura	SJ-1	SJ-2
Composición mineralógica	Caolinita	50-90	13,36	17,3
	Cuarzo	Bajo contenido	33,83	27,69
Contenido de elementos mayores	Fe_2O_3	Bajo contenido	1,11	0,61
	MgO	Bajo contenido	0,64	0,65
Tamaño de partícula	<2 μm	20-90	25,7	27.1
Brillo		>83	--	--
Blancura		>83	--	--

Para el uso de caolín en pinturas los aspectos más importantes a tener en cuenta serán su concentración en caolinita y la distribución de tamaños de las partículas. En la Tabla 6 se pueden comparar los resultados de las muestras obtenidas en el campo y las características de materiales empleados para su uso en pinturas. En ella se puede observar que ambas muestras presentan un elevado contenido cuarzo, mineral

considerado peligroso debido a que el polvo de la pintura resultaría nocivo de ser inhalado por su afección a los pulmones. En cuanto al contenido de óxidos penalizantes que influyen en el color final de como Fe_2O_3 y MgO , ambas muestras presentan un bajo contenido. El tamaño de las muestras se encuentra dentro del rango de valores admitidos para este uso. Ambas muestras presentan un bajo contenido en caolinita, necesario para este uso industrial.

Es por esto, que este material no puede ser empleado para este tipo de uso industrial sin un tratamiento previo que aumente su concentración en caolinita y disminuya su contenido en cuarzo, siempre y cuando sus condiciones de brillo y blancura lo permitan.

Tabla 7. Especificaciones del caolín para su uso en cerámica y refractarios. (Hernández, 2017).

Contenido		Cerámica	Refractarios	SJ-1	SJ-2
Composición mineralógica (%)	Caolinita	75-85	75-85	13,36	17,3
Contenido de elementos mayores (ppm)	Al_2O_3	32-37	29-70	8	4.33
	Fe_2O_3	0,5-1,8	0,5-1,8	1,11	0,61
	TiO_2	0,4-1,6	0,4-1,6	0,64	0,65
Tamaño de partícula	<53 μm	100	100	97	97
	<10 μm	80-96	80-96	70	75
	<2 μm	40-70	40-70	25,7	27.1
Brillo		83-91	--	--	--
Blancura	Lo más blanco posible tras su cocción			--	--

Para el uso de caolín en cerámicos y refractarios los aspectos más importantes a tener en cuenta serán su concentración en óxidos contaminantes, pues estos afectan a la coloración final del material una vez cocido. En la Tabla 7 se pueden comparar los resultados de las muestras obtenidas en el campo y las características de materiales empleados para su uso en cerámicos y refractarios. En ella se puede observar que ambas muestras presentan un bajo contenido en caolinita y en alúmina (Al_2O_3), óxido considerado importante en la industria de materiales cerámicos y refractarios debido a sus propiedades físicas como su elevada dureza, bajo coeficiente de dilatación o su resistencia mecánica. Ambos materiales se encuentran dentro del rango de contenido en Fe_2O_3 y TiO_2 , sin embargo no se encuentran dentro de los parámetros establecidos de tamaño de grano

Es por esto, que este material no puede ser empleado para este tipo de uso industrial sin un tratamiento previo que aumente su concentración en caolinita y alúmina y mejore la su distribución granulométrica.

Tabla 8. Especificaciones del caolín para su uso en plásticos y cauchos (Hernández, 2017).

Contenido	Plástico	Caucho	SJ-1	SJ-2	
Composición mineralógica (%)	Caolinita	Alto contenido	13,36	17,3	
Contenido de elementos mayores (ppm)	Fe ₂ O ₃	0,5-1,8	0,5-1,8	1,11	0,61
	TiO ₂	Bajas concentraciones	0,64	0,65	
Tamaño de partícula	<10 µm	100	100	70	75
Brillo	90-92	--	--	--	
Blancura	Color claro	--	--		

Para el uso de caolín en plásticos y cauchos los aspectos más importantes a tener en cuenta serán su concentración en impurezas y su contenido en caolinita. En la Tabla 8 se pueden comparar los resultados de las muestras obtenidas en el campo y las características de materiales empleados para su uso en plásticos y cauchos. En ella se puede observar que ambas muestras cumplen los requisitos necesarios en cuanto a presencia de impurezas, distribución del tamaño de las partículas y la blancura para tanto como para plásticos como para cauchos debido a que para estos usos la blancura no es un factor determinante pues para los plásticos el requisito es que el material empleado presente un color claro y para el caucho el color no es importante.

Es por esto, que este material no puede ser empleado para este tipo de uso industrial sin un tratamiento previo que aumente su concentración en caolinita y disminuya el tamaño de las partículas.

Tabla 9. Especificaciones del caolín para su uso en fármacos y cosméticos. (Hernández, 2017)

Contenido		Fármacos y cosméticos	SJ-1	SJ-2
Composición mineralógica (%)	Caolinita	Alto contenido	13,36	17,3
	Cuarzo	0	33,83	27,69
Contenido de elementos traza (ppm)	Pb	5	--	--
	As ₂ O ₃	2	--	--
Tamaño de partícula	<45 µm	100	95	87
Color	Claro		--	--

Para el uso de caolín en productos farmacéuticos y cosméticos los aspectos más importantes a tener en cuenta serán su concentración en caolinita y en elementos considerados nocivos para la salud como es el caso del cuarzo, el plomo o el trióxido de arsénico (As_2O_3).

En la Tabla 9 se pueden comparar los resultados de las muestras obtenidas en el campo y las características de materiales empleados para su uso en fármacos y cosmética. En ella se puede observar que ambas muestras presentan un contenido en caolinita bajo y elevado en cuarzo respecto a los estándares empleados. En cuanto al contenido de elementos como el Pb o el As_2O_3 no se tiene información. Es por este motivo por el cual estos materiales no pueden ser empleados en esta industria pues la falta de información en el contenido de estas sustancias y la importante presencia de cuarzo en las muestras, las hacen inseguras para la sanidad.

Tabla 10. Especificaciones del caolín para su uso en insecticidas. (Hernández, 2017).

Contenido	Insecticidas		SJ-1	SJ-2
Composición mineralógica (%)	Caolinita	50-90	13,36	17,3
	Cuarzo	Bajo contenido	33,83	27,69
Elementos mayores (%)	Fe_2O_3	Bajo contenido	1,11	0,61
	MnO	Bajo contenido	0,02	0.02
Elementos traza (ppm)	As	10	--	--
	Cu	70	--	--
Tamaño de partícula	<10 μm	100	70	75

Para el uso de caolín en productos insecticidas los aspectos más importantes a tener en cuenta serán su concentración en elementos traza considerados nocivos para la salud y el medio natural como As o Cu.

En la Tabla 10 se pueden comparar los resultados de las muestras estudiadas y las características de materiales empleados para su uso en insecticidas. En ella se puede observar que ambas muestras presentan un contenido en caolinita bajo y elevado en cuarzo respecto a los estándares empleados. En cuanto al contenido de elementos mayores como el óxido de hierro (Fe_2O_3) y el óxido de manganeso (MnO), los cuales se encuentran en baja concentración tal y como establecen los estándares. No se tiene información sobre el contenido en ppm de elementos traza como el As o Cu.

Es por esto, que este material no puede ser empleado para este tipo de uso industrial sin un tratamiento previo que aumente su concentración en caolinita.

Tabla 11. Especificaciones comunes del caolín para su uso en jabones y detergentes. (Hernández, 2017).

Contenido	Jabón y detergente		SJ-1	SJ-2
Composición mineralógica (%)	Caolinita	Alto contenido	13,36	17,3
Elementos mayores (%)	Al ₂ O ₃	30-35	8	4.33
	Fe ₂ O ₃	1-1.5	1,11	0,61

Para esta industria se emplea la caolinita como un agente deshidratante, para ello lo más importante es que el material presente una buena capacidad de absorción, por esto los requerimientos son mínimos y puede presentar impurezas, no hay un rango de tamaño necesario. En la Tabla 11 se pueden comparar los resultados de las muestras obtenidas en el campo y las características de materiales empleados para su uso en jabones y detergentes. Los valores de contenido de elementos mayores en esta industria se tratan de valores máximos, por lo que el material de la zona de estudio cumpliría los requisitos de someterse a un tratamiento previo que aumente su concentración en caolinita.

Tabla 12. Especificaciones comunes del caolín para su uso en cementos. (Hernández, 2017).

Contenido	Cemento		SJ-1	SJ-2
Composición mineralógica (%)	Caolinita	Alto contenido	13,36	17,3
Elementos mayores (%)	Al ₂ O ₃	15-32	8	4.33
	Fe ₂ O ₃	1.5	1,11	0,61

Debe de estar libre de impurezas como Fe₂O₃, MnO, CuO, ya que estos producen coloración. El caolín debe de ser de grano fino. Algunas veces se especifica que la caolinita puede presentar un contenido de 15 a 32% de Al₂O₃ y 1.5% de Fe₂O₃. En la Tabla 12 se pueden comparar los resultados de las muestras obtenidas en el campo y las características de materiales empleados para su uso en cemento. Los valores de contenido de elementos mayores en esta industria se tratan de valores máximos, por lo que el material de la zona de estudio cumpliría los requisitos de someterse a un tratamiento previo que aumente su concentración en caolinita.

9. Conclusiones

Mediante las técnicas de estudio empleadas se pudo caracterizar mineralógica y químicamente el material del lugar de estudio determinando su grado de pureza y comportamiento térmico

El estudio de granulometría láser permite definir la distribución de tamaños de partículas de las muestras y observar que estas no presentan una distribución óptima pues la caolinita se concentra en la fracción $<2\mu\text{m}$ y la media de tamaños es de $9.869\mu\text{m}$ en SJ-1 y $9.42\mu\text{m}$ en SJ-2.

La composición química de las muestras presenta alto contenido en SiO_2 , el cual oscila entre un 64 y 67%, y un alto contenido también en Al_2O_3 con valores entre el 19 y 20%. Ambas muestras presentan pequeños contenidos en óxidos como TiO_2 (0.64%), Fe_2O_3 (0.61-1.11%), MnO (0.02), MgO (0.29-0.37), CaO (0.17-0.61%), Na_2O (0.22), K_2O (4.02-5.51%) o P_2O_5 (0.16-0.18%).

La concentración de caolinita en las muestras, obtenida mediante DRX oscila entre un 5 y un 8% en peso, tratándose estas de concentraciones bajas debido a la gran cantidad de cuarzo y moscovita que presentan las muestras totales. Se identifica la fracción $<2\mu\text{m}$ como la más rica en caolinita con un contenido entre el 20y el 26.7% en peso. El FTIR confirmó la presencia de caolinita.

Los estudios realizados mediante ATD, ATG y gresificación permitieron definir el comportamiento térmico del material, el cual presenta una reacción endotérmica en torno a una temperatura de 520°C , en donde se presenta una deshidroxilación y una reacción exotérmica en torno a una temperatura de 980°C , en donde existe una transformación a una fase cristalina de la caolinita. Estos procesos son característicos de la caolinita, por ello se puede demostrar la existencia de la misma en el lugar de estudio.

Las posibles aplicaciones industriales de este material están condicionadas por el bajo contenido en caolinita y la cantidad elevada de cuarzo que presentan, de esta forma posibles aplicaciones como el uso de este para la industria farmacéutica, de cosméticos e insecticidas puesto que no se tiene información sobre los elementos traza que contienen las muestras y ya que el material se encuentra en una zona rica en sulfuros y no se puede asegurar que dicho material sea seguro.

Para la pintura y papel queda descartado su uso a no ser de que se realice una concentración previa de caolinita y se reduzca su elevado contenido en cuarzo pues en el caso del papel su presencia es abrasiva e impide su uso en él y en el caso de la



pintura, un elevado contenido en cuarzo es peligroso por su riesgo a ponerse en contacto con el ser humano.

Este material podría ser empleado en el caso de la industria de cerámica y refractarios y en la fabricación de plásticos y cauchos, pero para ello este deberá ser sometido a un proceso previo que aumente la concentración de caolinita ya que cumple el resto de condiciones necesarias para este tipo de usos, como son la baja presencia de contaminantes.

En cuanto al uso del material de estudio en la fabricación de cemento, jabón y detergente sería el que menos tratamiento previo necesitaría, puesto que con una tritución y cribado ya se obtendría un material enriquecido en caolinita preparado para su uso en dichas industrias.

Referencias

- Arce-Burgoa, O. (2009) 'Metalogenia de Bolivia', Society of Economic Geologists, 79.
- Arduz, M., Almeida, L. y Claire, H. (1994) 'Caolín y arcillas caoliníticas en Bolivia, consideraciones genéticas'. 7o Congreso geológico chileno, pp. 720–724.
- Aznar, A. . y La Iglesia Fernández, Á. (1985) 'Obtención de zeolitas a partir de arcillas aluminosas españolas.', Boletín geológico y minero, 96(541–549).
- Bartolomé, J. F. (1997) 'El Caolín: composición, estructura, génesis y aplicaciones', Boletín Sociedad española de Cerámica y Vidrio, 36, p. 20.
- Campbell, D. F. (1942) 'The Oruro silver-tin district, Bolivia', Economic Geology, 37(2), pp. 87–115.
- Castellano, M. et al. (2010) 'Bulk and surface properties of commercial kaolins', Applied Clay Science. Elsevier B.V., 48(3), pp. 446–454.
- Chace, F. M. 1948. Tin-silver veins of Oruro, Bolivia, Part I. Economic Geology, 43(5), 333-383.
- Chandrasekhar, S. y Ramaswamy, S. (2002) Influence of mineral impurities on the properties of kaolin and its thermally treated products, Applied Clay Science.
- Churchman, G. J. et al. (2006) 'Chapter 11.1 Clays and Clay Minerals for Pollution Control', Developments in Clay Science, 1(C), pp. 625–675.
- Coordinación general de minería (2012) 'Perfil De Mercado Del Caolín', Dirección General de Desarrollo Minero, pp. 1–4, 9–21.
- Delgadillo Camacho, M. F. y Lazo Suárez, Á. (2015) 'Diagnósticos Sectoriales: Minería'. UDAPE, p. 32.
- Földvári, M. (2011) Handbook of the thermogravimetric system of minerals and its use in geological practice, Central European Geology.
- Gandarillas, M. (2013) 'Empleo y derechos laborales en las actividades extractivas', PetroPress, (30), pp. 4–7.
- González, J. A. y Ruiz, M. (2006) 'Bleaching of kaolins and clays by chlorination of iron and titanium', Applied Clay Science, 33(3–4), pp. 219–229.
- Goonvean fibres (2018). Available at: <http://www.goonveanfibres.com/home.htm> (Accessed: 5 January 2018).
- Hernández Pérez, Y. I. (2017) 'Caracterización mineralógica y geoquímica de caolines del área de Huayacocotla, Veracruz, (México) para uso industrial.' Universidad Nacional Autónoma de México.
- Horton, B. K. et al.(2002) 'Tertiary Provenance History of the Northern and Central Altiplano (Central Andes, Bolivia): A Detrital Record of Plateau-Margin Tectonics', Journal of Sedimentary Research, 72(5), pp. 711–726.
- Jepson, W. B. (1988) Structural Iron in Kaolinites and in Associated Ancillary Minerals, Mathematical and Physical Sciences.
- Justo, A. y Morillo, E. (2000) 'Técnicas de difracción de rayos X para la identificación cualitativa y cuantitativa de minerales de la arcilla', Ciencia y tecnología de materiales, pp. 77–86.
- López-Galindo, A., Viseras, C. y Cerezo, P. (2007) 'Compositional, technical and safety specifications of clays to be used as pharmaceutical and cosmetic products', Applied Clay Science, 36(1–3), pp. 51–63.
- Medrano, E. (2015) La Razón (Bolivia) | La nacionalización de minas de 1952. Available at: http://m.la-razon.com/economia/Memoria-nacionalizacion-minas-consolido-desarrollo_0_2372762741.html (Accessed: 6 January 2018).
- Melgarejo, Joan Carles, Proenza, Joaquín, Gali, Salvador y Llovet, Xavier (2010). Técnicas de caracterización mineral y su aplicación en exploración y explotación minera. Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana. 62(1): 1-23.
- de Mesquita, L. M. S., Rodrigues, T. y Gomes, S. S. (1996) Bleaching of Brazilian kaolins using organic acids and fermented medium, Minerals Engineering.
- Mgbemena, C. O., Ibekwe, N. O., Sukumar, R., Menon, A. R. (2013). Characterization of kaolin intercalates of oleochemicals derived from rubber seed (*Hevea brasiliensis*) and tea seed (*Camelia sinensis*) oils. *Journal of King Saud University-Science*, 25(2), 149-155.
- Mishra, P. C. y Patel, R. K. (2009) 'Removal of lead and zinc ions from water by low cost adsorbents', Journal of Hazardous Materials, 168, pp. 319–325.

- Muñoz, A. M. (2010) 'Blanqueo de caolines de la union Antioquia usando metodos hidro-electrometalúrgicos', p. 89.
- Norton, F. H. (1983) *Cerámica Fina*. Edited by Omega. Barcelona.
- Olvera, P. N., Hernández, L. E. y Lapidus, G. T. (2013) 'Estudio de la remocion de hierro de una arcilla caolinitica por medio de lixiviacion reductiva', p. 10.
- Pal, O. y K Vanjara, A. (2001) Removal of malathion and butachlor from aqueous solution by clays and organoclays, *Separation and Purification Technology - SEP PURIF TECHNOL.*
- La Patria (2016) Comibol inició explotación de caolín en La Colorada; Available at: <http://www.lapatriaenlinea.com/?t=comibol-inicia-explotacia-n-de-caola-n-en-la-coloradaynota=269989> (Accessed: 24 December 2017).
- Prasad, M.S., Reid, K.J., Murray, H.H.,(1991) Kaolin: processing, properties and applications, *Applied Clay Science*, Volume 6, Issue 2, Pages 87-119
- Raghavan, P., Chandrasekhar, S. y Damodaran, A. D. (1997) 'Value addition of paper coating grade kaolins by the removal of ultrafine coloring impurities', *International Journal of Mineral Processing*. Elsevier, 50(4), pp. 307–316.
- Sillitoe, R. H., Halls, C., y Grant, J. N. (1975). Porphyry tin deposits in Bolivia. *Economic Geology*, 70(5), 913–927.
- Stępkowska, E. T. y Jefferis, S. A. (1992) 'Influence of microstructure on firing colour of clays', *Applied Clay Science*. Elsevier, 6(4), pp. 319–342.
- Stojanović, Z. y Marković, S. (2010) 'Determination of Particle Size Distribution by Laser Diffraction', *Tehnika-Novi materijali*, pp. 1–15.
- Sugaki, A., Ueno, H., Shimada, N., Kitakaze, A., Hayashi, K. (1981) 'Geological study on poly metallic hydrothermal deposits in the Oruro District Bolivia', *Series III*, 1981, XV, (1), p. 52.
- Turneure, F.S. 1960. A comparative study of major ore deposits of major ore deposits of Central Bolivia Part II, 55, 574–606.
- USGS (2017) United States Geological Survey; Available at: <https://www.usgs.gov/> (Accessed: 24 December 2017).
- Vademecum (2017) Caolín + pectina. Available at: <https://www.vademecum.es/principios-activos-caolin+%2B+pectina-a07bc30+p1> (Accessed: 25 December 2017).
- Velde, B. (1992) Introduction to clay minerals: chemistry, origins, uses and environmental significance.
- Vimonses, V. et al. (2009) Kinetic Study and Equilibrium Isotherm Analysis of Congo Red Adsorption by Clay Materials, *Chemical Engineering Journal*.
- Weck, P. F., Kimb, E., Jové-Colón, C. F. (2015). Relationship between crystal structure and thermo-mechanical properties of kaolinite clay: beyond standard density functional theory. *Dalton Transactions*, 28.
- Wilkinson, J. B. y Moore, R. J. (1990) *Cosmetología de Harry*.
- Wool, N. (1999) *Chinese Glazes: Their Origins, Chemistry, and Recreation*. University of Pennsylvania Press.
- Zapata, C. E., Herrera, B. R. y Ramírez M., E. (2006) 'Calificación de operación de un espectrómetro de fluorescencia de rayos X.', *Simposio de Metrología*, México.